



**Implicações mecánísticas do processo de precipitação  
electroless de metais nobres em polianilina**

Maria Inês de Cristino Roque Jordão Pereira

**Mestrado em Química**  
Especialização em Química

Dissertação orientada por:  
Doutora Anabela Beatriz Madeira Gomes Boavida  
Doutor Jorge Manuel Palma Correia



Ceguei em ternura  
Numa casa de amor.  
Os teus gestos traziam doçura.  
Os meus feitos foram sempre louvor

Trago comigo os teus conselhos,  
Os teus sorrisos.  
Recordo as histórias e as conversas.  
Sonho com estes anos para sempre.  
Quanta saudade de cada momento.  
Quanto amor quanto sentimento.

Quando foste chorei,  
Chorei de amor, chorei de saudade.  
Saudade que nunca passa.  
Até passar a felicidade.

A tua Filha.



## Agradecimentos

Foram dois longos anos, mas consegui! Mas como o mundo é demasiado grande para nele se viver sozinho não posso deixar de agradecer a quem muito me ajudou para a concretização desta etapa.

Em primeiro lugar quero reconhecer o meu orientador Professor Jorge Correia, que me deu a oportunidade de dar os meus primeiros passos na ciência sob o seu conselho. Ainda mais sempre se demonstrou dedicado e, principalmente, ao longo destes anos depositou muita confiança em mim, o que eu sinto que me fez crescer não só como química, mas também como pessoa. Queria também transmitir todo o meu respeito pelo Professor, já que não só me ajudou a nível profissional, como também pessoal e por isso não posso deixar de agradecer profundamente todo tempo que despendeu em mim.

Em segundo gostava de agradecer à Professora Anabela Boavida pelas palavras de entusiasmo e pelo carinho que demonstrou.

Ao grupo do Laboratório de Electroquímica Interfacial por me ter recebido, em particular às Professoras Ana e Olinda que tiveram sempre uma palavra amiga e que quando necessário nunca se negaram a ajudar-me. Também um obrigado ao grupo do almoço, ao Daniel e ao Luís por serem uma claque imbatível que sempre me animaram quando eu mais precisava, um individual obrigada ao Rui por ter posto o ultrassons na hotte (apesar de o ter feito só no final da minha escrita de tese).

À minha prima do coração, à Beatriz que foi o meu porto seguro durante este tempo atribulado.

Ao Lucas, ao Adhan, e ao Frederico pelo apoio e por nunca duvidarem que eu era capaz.

Finalmente queria deixar um agradecimento especial à minha família.

À minha Mãe pelo que sacrificou para que nós estivéssemos sempre bem, e estivemos, nunca nos faltou nada. Mas principalmente pelos rios e oceanos de amor que nos dá diariamente, não podia ter escolhido melhor, mesmo que tentasse.

À minha maravilhosa Irmã, que sempre mostrou um enorme entusiasmo pelo meu trabalho, pelo orgulho que sente por mim e por me acompanhar em qualquer coisa que eu me proponha fazer, mas principalmente por ser minha Irmã.

Ao meu Pai, que incutiu a ciência em mim, que tem uma coragem inabalável e por ser o melhor exemplo possível para a minha vida, especialmente por ser o meu maior apoiante. Também pela sua curiosidade nata que me torna uma cientista e pessoa melhor. Um continente para nós é como o Tejo, nem se sente.

Obrigada.



## Resumo

A Polianilina (PAni), tal como alguns polímeros condutores, tem a capacidade de se reduzir e oxidar espontaneamente em meio ácido sem aplicação de potencial. Está estabelecido que quando existem iões metálicos em solução, estes podem actuar como espécie oxidante para o polímero, em particular para os que têm na sua constituição átomos de azoto. A precipitação electroless consiste na redução espontânea de iões metálicos numa superfície polimérica de electroactividade específica. Uma vez que as transições de estado da PAni correspondentes a esta electroactividade ocorrem entre 0,3 V e 0,8 V *vs.* SCE, os metais que podem ser afectados por este processo deverão ter o potencial de redução nesta janela de potencial, limitando este processo aos metais nobres. Justificado pelo interesse na área da extracção metalúrgica o presente trabalho aborda as alterações estruturais que o polímero sofre durante a precipitação electroless, ainda não esclarecidas apesar do processo já ter sido descrito há mais de duas décadas.

Neste trabalho as alterações químicas e electroquímicas provocadas pela redução espontânea do metal na matriz polimérica e degradação do polímero foram avaliadas, e assim a precipitação electroless foi detalhadamente caracterizada. A electrosíntese do polímero foi acompanhada por medidas de Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartz (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM), tendo sido observadas as fases de formação de radicais catião, de nucleação e finalmente o crescimento do polímero. Posteriormente, os eléctrodos modificados foram caracterizados mais uma vez por EQCM, utilizando voltametria cíclica, evidenciando a entrada e saída de solvente da matriz polimérica, bem como as transições conhecidas de estado de oxidação da PAni aos 0,3 V e 0,8 V *vs.* SCE (varrimento anódico). A PAni foi ainda caracterizada pela medição de potencial de circuito aberto (*Open Circuit Potential*, OCP) que demonstrou atingir um patamar de potencial a 0,59 V *vs.* SCE, ao fim de 950 segundos de permanência em 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A polianilina foi extensivamente estudada por métodos espectroscópicos de radiação UV-Vis, infravermelha e raios X, e comparada com a literatura, tendo-se determinado que as principais estruturas poliméricas presentes nos eléctrodos modificados são quinóides e benzílicas com uma enorme contribuição do elemento de azoto e, consoante o grau de pureza, oxigénio. Foram ainda calculados potenciais formais a diferentes valores de pH para construir um diagrama do tipo Pourbaix para o polímero em estudo.

O processo de precipitação electroless é descrito em forma de diagrama potencial/pH que depois leva a que seja detalhadamente exposta a redução espontânea de prata, mercúrio e ouro. É ainda inequivocamente mostrado que a precipitação electroless é responsável pela redução espontânea dos metais em estudo. É também demonstrado que o método de integração do pico de oxidação da prata e do mercúrio é preciso para a quantificação de metal incorporado na matriz polimérica com uma incerteza associada inferior a 10%.

A degradação do polímero é também investigada dando origem a uma revisão do mecanismo tomado como aceite até à data, demonstrando-se a formação de 2,5-diaminobenzeno-1,4-diol e de 2,5-Diamino-*p*-benzoquinona e não só de *p*-hidroquinonas e *p*-benzoquinonas. Esta análise conduz à proposta de um mecanismo e estabelece as reais implicações mecanísticas da precipitação electroless evidenciando a inevitável degradação do polímero para a promoção da redução espontânea de iões metálicos.

**Palavras-Chave:** Polianilina, PAni, Precipitação Electroless, Mecanismo processual, Metais nobres

## Abstract

Polyaniline (PAni), like other conductive polymers, spontaneously reduces and oxidizes in acidic medium at open circuit potential. It is established that when metallic ions are present in solution, they act as an oxidizing agent to polymers, especially those containing nitrogen atoms. electroless precipitation is the sustained reduction of metal ions onto a polymeric surface of specific electroactivity. Knowing that state transitions of polyaniline occur at 0,3 V and 0,8 V *vs.* SCE the metal ions undergoing electroless precipitation should have a reduction potential in this potential range, limiting this reduction process to noble metals. Justified by the possibility of being used in extractive metallurgy, the present work approaches the structural transformations that the polymer undergoes at open circuit potential, since although being known for more than two decades this has not been explained until date.

In this work the chemical and electrochemical changes due to the sustained reduction of metal ions onto the polymer's matrix and its degradation are evaluated, and so allowing to fully characterize the electroless precipitation process. The polymers are prepared by electrochemical techniques using EQCM for a detailed study of the polymerization mechanism, it is observed that there are three stages of polymerization namely the radical cations formation, the nucleation and finally the newly formed film growth. After which the electroactivity of said modified electrodes is presented by the mass and electrochemical changes shining light on the flux of solvent, maintaining the medium neutrality. The several oxidation states of PAni are also reported being at 0,3 V leucoemeraldine (L)/ protonated emeraldine (E) and 0,8 V *vs.* SCE protonated emeraldine / pernigraniline (P), anodic sense. PAni was also analysed by the measuring of open circuit potential, that shows a stable level at 950 seconds of 0,59 V *vs.* SCE in 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium. Polyaniline is then extensively characterised by spectroscopic methods that involve UV-Vis, infrared and X-ray radiation, all together point to a mainly benzenic and quinoid structure with a big contribution of nitrogen atoms and, depending on the purity of the polymer oxygen. The formal potential associated with state transitions of the studied polymer are calculated giving rise to a Pourbaix type diagram.

A Pourbaix type diagram is used to describe the electroless precipitation process which leads to the detailed explanation of sustained reduction of silver, mercury and gold. It is unequivocally showed that the increase of mass on the electrode's surface although due to some galvanic displacement is indeed due to the electroless precipitation of metal ions. It is also shown that by integration of the oxidation peak we arrive at the precise value of incorporated metal (silver or mercury) with an uncertainty of less than 10%.

The polymer's degradation is explored as well giving rise to a review on the accepted mechanism until date, demonstrating the involvement of 2,5-diaminobenzene-1,4-diol and 2,5-Diamino-*p*-benzoquinone and not only the formation of *p*-hydroquinones and *p*-benzoquinones. This review leads to the determination of the mechanism and implications of the electroless precipitation process showing that the degradation of the polymer is necessary for the sustained reduction taking place.

**Key-words:** Polyaniline, PAni, Electroless Precipitation, Process mechanism, Noble metals



# Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Índice de tabelas .....	vii
Índice de figuras .....	vii
Simbologia e Notações .....	xi
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1. Polímeros Electronicamente Condutores .....	1
1.2. Polianilina.....	3
1.2.1. Mecanismo de polimerização da PANi .....	4
1.2.2. Conversão redox da Polianilina.....	6
1.2.3. Degradação da Polianilina.....	7
1.3. Precipitação Electroless.....	9
<b>2. Detalhes experimentais .....</b>	<b>17</b>
2.1. Técnicas utilizadas .....	17
2.1.1. Medição de potencial de circuito aberto.....	17
2.1.2. Voltametria cíclica .....	17
2.1.3. Electrogravimetria .....	21
2.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios – X (XPS) .....	21
2.1.5. Goniometria de ângulos de contacto .....	22
2.1.6. Espectroscopia de reflectância difusa de UV-Vis (DRS-UV-Vis).....	23
2.1.7. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT).....	24
2.1.8. Microscopia Óptica .....	25
2.2. Materiais e equipamentos.....	25
2.2.1. Eléctrodos.....	25
2.2.2. Células Electroquímicas .....	26
2.3. Procedimento experimental.....	26
2.3.1. Reagentes e preparação de soluções.....	26
2.3.2. Síntese e caracterização dos eléctrodos modificados .....	27
<b>3. Apresentação e discussão de resultados .....</b>	<b>31</b>
3.1. Electrocrecimento da PANi .....	31
3.2. Eléctrodos modificados com polianilina .....	32
3.3. Precipitação electroless promovida por polianilina.....	39
3.3.1. Precipitação electroless de prata.....	40
3.3.2. Precipitação electroless de mercúrio .....	42
3.3.3. Precipitação electroless de ouro .....	43
3.4. Degradação da polianilina .....	45
3.4.1. Implicações mecanísticas da Degradação da Polianilina .....	49
3.5. Implicações da Precipitação Electroless.....	50
3.5.1. Implicações mecanísticas da Precipitação Electroless .....	52

<b>4.</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras .....</b>	<b>55</b>
<b>5.</b>	<b>Referências bibliográficas.....</b>	<b>59</b>
<b>6.</b>	<b>Anexos .....</b>	<b>65</b>

## Índice de tabelas

Tabela 1.1 Influência da presença de iões metálicos não nobres na precipitação electroless da prata <sup>[49]</sup> .....	13
Tabela 3.1 Composições elementares por XPS da PANi.....	37
Tabela 3.2 Composições elementares por XPS de PANi e PANi degradada. ....	49
Tabela 3.3 Composição elementar por XPS de PANi 5 ciclos e PANi após exposição de 1 hora a uma solução contendo Ag <sup>+</sup> .....	51

## Índice de figuras

Figura 1.1 Gama de condutividade de alguns polímeros condutores <sup>[15]</sup> .....	2
Figura 1.2 À esquerda, transporte de carga em polímeros condutores (poliacetileno), à direita, estados polarónicos e bipolarónicos entre as bandas de valência e condução adaptado de [2].....	3
Figura 1.3 À esquerda, voltamograma cíclico de caracterização dos polímeros sintetizados por E <sub>g</sub> , I <sub>g</sub> e CV <sub>g</sub> ; à direita voltamogramas cíclicos de comparação de filmes de PANi formados sobre eléctrodo de Aço Inoxidável 316, Carbono Vítreo e Platina, em 0,2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 20mV/s <sup>[23]</sup> .....	4
Figura 1.4 Mecanismo de polimerização da anilina.....	5
Figura 1.5 Esquema de um electrodo modificado com um filme polimérico numa conversão electroquímica. (A) e (B) pares redox ou locais de condução pela cadeia polimérica, (O) moléculas de solvente, (+) e (-) ião com carga positiva e negativa respectivamente adaptado de [12]..	6
Figura 1.6 Principais estados de oxidação da Polianilina adaptadas de [32].....	7
Figura 1.7 Voltamograma cíclico característico da PANi em 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> adaptada de [33].....	7
Figura 1.8 Voltamogramas cíclicos de (esquerda) um filme de polianilina sintetizado em meio de HCl (a) e de um filme preparado no mesmo meio mas contendo também p-benzoquinona (b); (direita) filme de polianilina recém-sintetizado (a) e após ter sido sujeito a 0,9V vs. SCE (b) <sup>[35]</sup> .....	8
Figura 1.9 Mecanismo de formação da p-benzoquinona durante a oxidação da PANi (esmeraldina protonada) <sup>[35]</sup> .....	8
Figura 1.10 Reacção global de formação de p-benzoquinona a partir de elevados estados de oxidação da PANi <sup>[36]</sup> .....	8
Figura 1.11 Mecanismo ECCECEC de formação de p-benzoquinona a partir de elevados estados de oxidação da PANi, de acordo com So-Moon Park <i>et al.</i> <sup>[36]</sup> .....	9
Figura 1.12 À esquerda, representação esquemática do mecanismo envolvido na Precipitação Electroless, à direita curva voltamétrica da PANi em 0,5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , v=100mVs <sup>-1</sup> <sup>[42]</sup> .....	10
Figura 1.13 À esquerda: resposta electroquímica de filmes de PANi CV <sub>g</sub> 20, 40 e 60 ciclos após 1 hora de exposição a 1mM de Ag <sup>+</sup> , com agitação; à direita: morfologia do polímero (CV <sub>g</sub> 60 ciclos) com partículas de prata na sua superfície <sup>[23]</sup> .....	11
Figura 1.14 Quantidade de prata metálica na superfície dos eléctrodos modificados (mg cm <sup>-2</sup> ) após imersão em 1mM Ag <sup>+</sup> , sem agitação, por diferentes períodos de tempo <sup>[23]</sup> .....	11
Figura 1.15 Morfologia da superfície dos eléctrodos modificados após: à esquerda, 10 minutos; à direita, 5 horas de imersão em solução de 1mM de Ag <sup>+</sup> sem agitação <sup>[23]</sup> .....	12
Figura 1.16 À esquerda, caracterização electroquímica de filmes de PANi CV <sub>g</sub> 80 ciclos crescidos sobre SS, expostos a 1mM Ag <sup>+</sup> por diferentes períodos de tempo, sob agitação; à direita morfologia da superfície do eléctrodo modificado após 1 hora de imersão em solução de 1mM de Ag <sup>+</sup> com agitação <sup>[23]</sup> .....	12

Figura 1.17 Resposta electroquímica de um eléctrodo SS modificado (PAni CV <sub>g</sub> 80 ciclos), após exposição sob agitação a uma solução contendo 1mM de Ag <sup>+</sup> , 10 mM de Cu <sup>2+</sup> e 10mM de Al <sup>3+</sup> [23].....	13
Figura 2.1 Perfil E vs. t em voltametria cíclica. ....	18
Figura 2.2 Voltamograma cíclico de um processo reversível [51].....	19
Figura 2.3 Voltamograma cíclico de um processo adsorptivo reversível [51].....	19
Figura 2.4 Intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada de velocidade de varrimento de potencia, ilustrando a transição de comportamento reversível para irreversível [51]. .....	20
Figura 2.5 Esquema da interacção dos raios X com a nuvem electrónica [57].....	22
Figura 2.6 Ilustração de ângulos de contacto de gota sésil numa superfície sólida [59].....	23
Figura 2.7 Possíveis transições que a luz pode causar. Adaptado de [61].....	23
Figura 2.8 Vista lateral esquemática de reflectância difusa. Adaptada de [62].....	24
Figura 2.9 Esquema da montagem dos eléctrodos de trabalho utilizados.....	25
Figura 2.10 Eléctrodo de trabalho EQCM. ....	26
Figura 2.11 À esquerda Célula de Vidro com 3 compartimentos/Contra eléctrodo de folha de platina; à direita representação esquemática do equipamento utilizado para a electrogravimetria com o detalhe da célula electroquímica e seus constituintes.....	26
Figura 3.1 Resposta electroquímica e variação de massa durante o primeiro ciclo de polimerização da anilina.....	31
Figura 3.2 Voltamogramas cíclicos registados durante o crescimento potenciodinâmico da PAni ( <i>inset</i> : variação de massa registada em simultâneo).....	32
Figura 3.3 À esquerda a resposta electroquímica e variação de massa de um eléctrodo modificado (20 ciclos, 20 mV/s); à direita o voltamograma da PAni (40 ciclos, 20 mV/s) em 0,2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 20 mV/s.....	33
Figura 3.4 Variação do potencial de circuito aberto do electrodo modificado em 0,2 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>inset</i> micrografia de um eléctrodo modificado com PAni (40 ciclos, 20 mV/s).....	33
Figura 3.5 Espectro de Infravermelhos de PAni (40 ciclos, 20mV/s), PAni (nanotubos de PAni em 0,1 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [67]) e eléctrodo de platina.....	34
Figura 3.6 Espectro de absorção de UV-Vis da PAni (40 ciclos, 20mV/s), PDMA (a 0,3V; 0,5V e 1V [73]) e eléctrodo de platina.....	36
Figura 3.7 Espectro XPS de alta resolução de (1) C1s [79], (2) N1s [80] e (3) O1s [81] do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20mV/s). ....	37
Figura 3.8 Voltamogramas de eléctrodos modificados a pH 0,47 (1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); 1,52 (0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); 2,82 (0,01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) todos a 20mV/s. ....	38
Figura 3.9 À esquerda diagrama do tipo Pourbaix para a polianilina, à direita voltamograma característico da PAni com produtos de degradação.....	39
Figura 3.10 Diagrama tipo Pourbaix da PAni com consideração dos potenciais de redução a 1mM de solução de Au <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> e Cu <sup>2+</sup> em meio ácido. ....	40
Figura 3.11 Variação de massa medida por EQCM de, a azul, eléctrodo modificado com PAni (20 ciclos, 20mV/s), a vermelho eléctrodo modificado após uma hora de exposição a 1mM de Ag <sup>+</sup> , <i>inset</i> voltamogramas simultaneamente registados. ....	41
Figura 3.12 À esquerda, variação do potencial de circuito aberto (azul) e da massa (vermelho) em função do tempo, <i>inset</i> micrografia do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20mV/s) exposto a 1mM de Ag <sup>+</sup> ao final de 1 hora; à direita fotografia de dendrites formadas no exterior da matriz polimérica ao final de 48 horas de exposição a 1mM de Ag <sup>+</sup> [23].....	42
Figura 3.13 À esquerda, caracterização por CV de eléctrodo modificado com PAni (40 ciclos, 20mV/s), após uma hora de exposição a 1mM de Hg <sup>2+</sup> , à direita, variação do potencial de circuito	

aberto em função do tempo, <i>inset</i> micrografia do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20 mV/s) exposto a 1 mM de $\text{Hg}^{2+}$ ao final de 1 hora.....	43
Figura 3.14 Resposta electroquímica da PANi (20 ciclos, 20 mV/s) após exposição de 1 hora a uma solução de 1 mM de $\text{Au}^{3+}$ , <i>inset</i> PANi (20 ciclos, 20 mV/s) em solução de 0,2 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ . .....	44
Figura 3.15 Variação do potencial de circuito aberto (azul) e da massa (vermelho) em função do tempo por EQCM, <i>inset</i> micrografia do eléctrodo modificado (20 ciclos, 20 mV/s) exposto a 1 mM de $\text{Au}^{3+}$ ao final de 1 hora de imersão. ....	44
Figura 3.16 Caracterização por CV de eléctrodo modificado com PANi (20 ciclos, 20 mV/s), após uma hora de exposição a 1 mM de $\text{Au}^{3+}$ . ....	45
Figura 3.17 Comportamento electroquímico de um polímero de 40 ciclos ao longo de 100 ciclos de varrimento de potencial em 0,2 M de $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $v = 20$ mV/s).....	46
Figura 3.18 Espectro de Infravermelhos de PANi e PANi degradada (40 ciclos, 20 mV/s). ..	46
Figura 3.19 Ângulos de contacto medidos por gotas sésseis ao longo do número de ciclos de degradação de um eléctrodo modificado (40 ciclos, 20 mV/s). ....	47
Figura 3.20 Espectro de absorção de UV-Vis de PANi ao longo de 100 ciclos de degradação (40 ciclos, 20 mV/s). ....	48
Figura 3.21 Espectro XPS de alta resolução de (1) $\text{C}1\text{s}$ <sup>[79]</sup> , (2) $\text{N}1\text{s}$ <sup>[80]</sup> e (3) $\text{O}1\text{s}$ <sup>[81]</sup> do eléctrodo modificado degradado (40 ciclos, 20 mV/s). ....	49
Figura 3.22 Proposta de mecanismo de degradação da PANi. ....	50
Figura 3.23 Caracterização por CV de eléctrodo modificado com PANi (40 ciclos, 20 mV/s), (azul) após uma hora de exposição a 1 mM de $\text{Ag}^+$ e (vermelho) após 5 ciclos. <i>Inset</i> espectro por DRS dos mesmos eléctrodos modificados. ....	51
Figura 3.24 Mecanismo da Precipitação Electroless promovida pela PANi.....	52



## Simbologia e Notações

- A - Área activa de superfície do eléctrodo ( $\text{cm}^2$ ) / Absorvância  
BF - Campo claro, *Bright Field*  
BQ - *p*-benzoquinona, *p-benzoquinone*  
C - Passo químico numa sequência reaccional  
c - Concentração de uma dada espécie ( $\text{mol dm}^{-3}$ )  
CE - Contra-Eléctrodo ou Eléctrodo Secundário, *Counter Electrode*  
 $C_f$  - Sensibilidade integrada do EQCM ( $\text{g Hz}^{-1}$ )  
 $\text{CV}_g$  - Crescimento Potenciodinâmico, *Cyclic Voltammetric growth*  
D - Coeficiente de Difusão ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )  
DF - Campo escuro, *Dark Field*  
DIC - Interferência Diferencial de Contraste, *Differential interference contrast*  
DRIFT - Espectroscopia de Infravermelho por Reflectância Difusa com Transformada de Fourier, *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform*  
DRS - Espectroscopia de Reflectância Difusa de UV-Vis, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*  
E - Passo electroquímico numa sequência reaccional / Esmeraldina protonada, *protonated emeraldine* / Energia (J) / Potencial eléctrico (V)  
 $E_{\text{cin}}$  - energia cinética  
 $E_{\text{lig}}$  - energia de ligação  
 $E^\circ$  - Potencial padrão de redução  
 $E_p^a$  - Potencial do pico anódico em voltamogramas cíclicos  
 $E_A$  - Potencial do limite anódico  
 $E_p^c$  - Potencial do pico catódico em voltamogramas cíclicos  
 $E_C$  - Potencial do limite catódico  
ECP - Polímeros electronicamente condutores, *Electronically Conducting Polymers*  
 $E_g$  - Crescimento Potenciostático, *Potentiostatic growth*  
ECP - Polímero Electronicamente Condutor, *Electronically Conducting Polymer*  
EQCM - Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartzo, *Electrochemical Quartz Cristal Microbalance*  
F - Constante de Faraday ( $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ )  
 $\Delta f$  - Variação de frequência (Hz)  
 $f_0$  - frequência fundamental de ressonância do cristal de quartzo na ausência de massa depositada  
GC - carbono vítreo, *glassy carbon*  
h - Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ )  
HQ - *p*-hidroquinona, *p-hydroquinone*  
 $I_g$  - Crescimento Galvanostático/Intensiostático, *Intentiostatic growth*  
I - Intensidade de Corrente (mA)  
 $I_p^a$  - Intensidade do pico anódico  
 $I_p^c$  - Intensidade do pico catódico  
IR - Radiação de infravermelhos  
j - Densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ )  
L - Leucoesmeraldina, *leucoemeraldine*  
l - Percurso óptico da luz  
 $\Delta m$  - Variação da massa (g)  
OCP - Potencial de Circuito Aberto, *Open Circuit Potential*  
P - Pernigranilina, *pernigraniline*

PAni - Polianilina

Q - Carga (C)

$Q^A$  - Carga do pico anódico

$Q^C$  - Carga do pico catódico

SCE - Eléctrodo Saturado de Calomelanos, *Saturated Calomel Electrode*

SS - Eléctrodo de Aço Inoxidável, *Stainless Steel*

T - Transmitância

t - Tempo (s)

U.A. - Unidades arbitrárias

UV-Vis - Radiação UV-Visível

WE - Eléctrodo de Trabalho, *Working Electrode*

XPS - Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

$\epsilon$  - coeficiente de absorção

$\rho_q$  - Densidade do cristal de quartzo ( $\text{g cm}^{-3}$ )

$\mu_q$  - Módulo de deformação do cristal de quartzo ( $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-2}$ )

$v$  - Velocidade de Varrimento ( $\text{mV s}^{-1}$ ) / frequência ( $\text{s}^{-1}$ )

$\phi_{\text{esp}}$  - função trabalho do espectrómetro

$\gamma^{sl}$  - Energia livre da interface sólido/líquido

$\gamma^{sv}$  - Energia livre da interface sólido/vapor

$\gamma^{lv}$  - Energia livre da interface líquido/vapor



# Capítulo 1

## Introdução



# 1. Introdução

## 1.1. Polímeros Electronicamente Condutores

Os polímeros electronicamente condutores (*Electronically Conducting Polymers*, ECPs) devem o nome à sua capacidade de conduzir intrinsecamente e armazenar carga eléctrica, sob a forma de electrões deslocalizados <sup>[1]</sup>. Estas propriedades estão intimamente ligadas à estrutura deste tipo de polímeros que, por definição, têm um sistema  $\pi$ -conjugado quase infinito que se estende ao longo das unidades de monómero, sendo que estes, por sua vez, estão ligados entre si por ligações covalentes duplas e simples, constituído a cadeia polimérica <sup>[2]</sup>.

Em 1977 foi relatada a síntese química do poliacetileno por Shirakawa, Heeger e MacDiarmid <sup>[3]</sup>, tendo por este trabalho sido atribuído o prémio Nobel da Química em 2000. Este tipo de materiais recebeu então uma enorme atenção da comunidade científica devido às suas atractivas propriedades, facilmente moduláveis através do controlo das condições de síntese (principalmente no caso da electropolimerização), por serem materiais baratos, leves e geralmente estáveis ao ar. Os anos seguintes foram profícuos no aparecimento de novos polímeros electronicamente condutores, facilmente preparados por via química ou electroquímica. Refira-se, no entanto, que há registo da preparação da polianilina (PAni) em 1862 pelo cientista Letheby que, pela primeira vez, descreveu algumas propriedades do polímero <sup>[4]</sup>.

Nos dias de hoje há um grande interesse da comunidade electroquímica por estes materiais, por duas principais razões:

- i) A primeira é o conhecimento fundamental que se foca na compreensão do comportamento destes sistemas, em particular dos mecanismos de transferência de carga e fenómenos de transporte de carga que ocorrem durante as reacções redox em polímeros condutores;
- ii) A segunda razão é a grande variedade de aplicações para estes materiais, tais como armazenamento de energia <sup>[5-7]</sup>, electrocatálise <sup>[8]</sup>, bioelectroquímica <sup>[9]</sup>, fotoelectroquímica <sup>[10]</sup>, protecção contra a corrosão <sup>[11]</sup>, entre outras <sup>[12]</sup>.

Os polímeros electronicamente condutores podem ser sintetizados quimicamente (por acção de um oxidante) ou electroquimicamente (por oxidação ou polimerização electroquímica). A escolha do tipo de síntese depende da aplicação a que se destina; para aplicações finas como filmes poliméricos em superfícies de eléctrodos, sensores de camada fina ou microtecnologia é preferível a electropolimerização, uma vez que o controlo das propriedades finais do polímero é facilmente conseguido através de controlo de potencial. A síntese química só é recomendada quando são necessárias grandes quantidades de polímero <sup>[12]</sup>, uma vez que a reacção química tem a desvantagem de dar origem a impurezas no produto final <sup>[13]</sup>, resultando geralmente num polímero mais ramificado e que apresenta menos condutividade que um sintetizado electroquimicamente. Acresce ainda o facto de os polímeros formados por via electroquímica resultarem imediatamente em filmes suportados num eléctrodo, sem necessidade de qualquer pré-preparação mecânica ou química, para que se possam modelar as suas propriedades pelo controle do seu potencial eléctrico.

É de notar que é necessário que a molécula precursora escolhida seja a indicada para a formação de um polímero condutor. Como foi referido anteriormente, a condução e transporte de carga neste tipo de polímeros depende do sistema  $\pi$  conjugado do mesmo, assim é da maior importância que as cadeias monoméricas tenham uma estrutura adequada à estabilização de carga gerada pelo transporte de electrões. Sabendo isto, as moléculas utilizadas para a formação de cadeias poliméricas terão uma posição de spin electrónico adequado a que haja uma posição para polimerização preferencial. A regioselectividade neste tipo de reacção vai determinar o grau de condutividade do polímero <sup>[14]</sup>. As moléculas mais utilizadas para o efeito costumam ser aromáticas; alguns exemplos de polímeros condutores bem como a indicação da sua gama de condutividade podem ser vistos na figura 1.1.

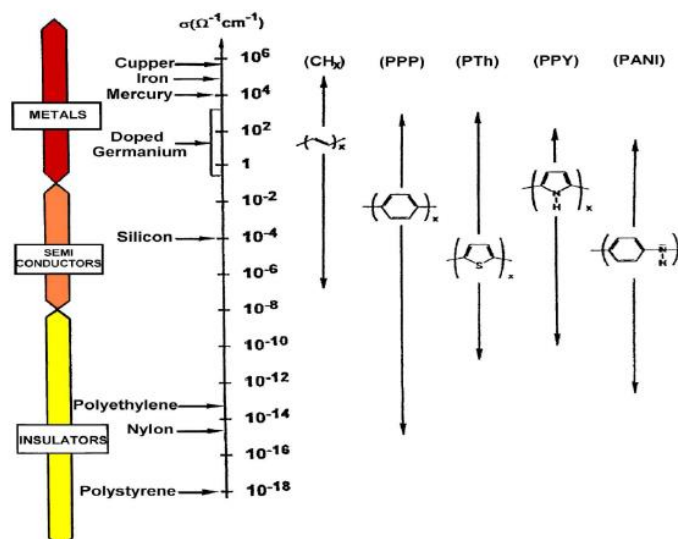


Figura 1.1 Gama de condutividade de alguns polímeros condutores <sup>[15]</sup>.

Para que o monómero seja electropolimerizável deverá cumprir certos requisitos, tais como produzir um radical catião que reaja mais facilmente com outro monómero (ou radical catião) do que com outras espécies; que o polímero formado tenha um potencial de oxidação menor que o monómero <sup>[16]</sup> e finalmente que o monómero tenha um potencial de oxidação acessível, para que o radical catiónico possa ser formado dentro do domínio de estabilidade do solvente.

Sabe-se que o primeiro passo da reacção é a formação de radicais catião, altamente reactivos e que a reactividade dessas espécies é fortemente influenciada pela composição da solução, pela temperatura, pelo potencial aplicado e pela frequência de mudança do mesmo, pela densidade de corrente imposta, e até pelo material do eléctrodo utilizado. Quando as condições ideais estão reunidas, o passo seguinte à formação de radicais catiónicos é então a reacção de dimerização, momento a partir do qual a reacção pode tomar dois rumos de crescimento da cadeia polimérica: associação de radicais catiónicos, ou associação do radical catiónico com um monómero neutro. A reacção radicalar continua com a formação de oligómeros de cadeia cada vez mais longa, até que se tornam insolúveis no meio electrolítico da região interfacial e precipitam no eléctrodo. Uma vez depositado o segmento insolúvel, o seu crescimento não cessa, conduzindo à formação de longas cadeias poliméricas na superfície electródica.

As metodologias usualmente empregues para a electropolimerização são: potenciostática ( $E_g$ ), que consiste na aplicação de um potencial constante durante um determinado período de tempo; galvanostática ( $I_g$ ), pela aplicação de uma dada intensidade de corrente durante um período de tempo imposto e, finalmente; potenciodinâmica ( $CV_g$ ), ou seja, por varrimento de potencial, normalmente feito por voltametria cíclica. Os três processos de síntese acabam por originar filmes com diferentes características. De entre estas vias de electrocrescimento, a potenciodinâmica permite um maior controle da espessura e regularidade estrutural de alguns polímeros, como é caso da PANi. Um crescimento potenciodinâmico pode ainda ser elucidativo de alguns aspectos do mecanismo de crescimento e de transporte de carga do polímero.

No que toca ao transporte de carga deste tipo de materiais, da perspectiva química, está estabelecido que nos ECP existem ligações duplas e simples intercaladas na cadeia polimérica, tendo ambas ligações  $\sigma$  localizadas fortes e a dupla uma ligação  $\pi$  que é mais fraca. Por oxidação (remoção de electrões da cadeia) ocorre a formação de bipolarões que se repelem coulombicamente originando polarões (locais catiónicos separados por algumas unidades monoméricas) que são responsáveis pela transferência de carga ao longo do segmento polimérico, pois induzem a transferência da ligação  $\pi$  entre os átomos de carbono adjacentes, como está representado na figura 1.2. Como resultado os electrões fluem ao longo

da cadeia por um mecanismo de *hopping* electrónico, causado pela presença dos polarões (transportadores de carga) <sup>[17]</sup>. A oxidação do polímero, permite a condução electrónica através da formação de novos níveis de energia localizados na região interbandas, o que leva à alteração da sua estrutura e consequentemente da sua cor. Por esta razão os polímeros condutores são electrocrómicos, uma vez que há o aparecimento de estados intermédios entre a banda de valência e de condução quando há a transporte de carga na cadeia polimérica, tal como esquematizado na figura 1.2.

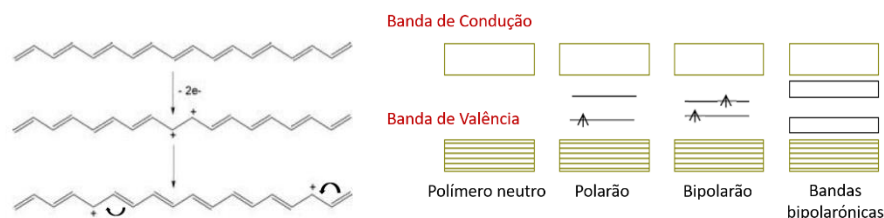


Figura 1.2 À esquerda, transporte de carga em polímeros condutores (poliacetileno), à direita, estados polarónicos e bipolarónicos entre as bandas de valência e condução <sup>adaptado de [2]</sup>.

Como acima foi dito, a condutividade dos ECP é muito dependente de todas as condições de síntese, sendo importante introduzir igualmente o conceito de dopagem, uma vez que dependendo da dopagem, estes materiais serão mais ou menos condutores, podendo ser dopados por vários métodos distintos para atingir condutividades elevadas <sup>[18]</sup>. O agente dopante consiste normalmente em contra-íões que se situam na vizinhança dos locais polarónicos e assim assegurar a electroneutralidade do material. Polímeros não dopados encontram-se no estado neutro (ou reduzido) e são isoladores, mas quando com a dopagem certa, a sua condutividade muda de isolador para tipicamente metálica (vd. figura 1.1).

Devido às suas estruturas químicas únicas o mecanismo de dopagem acaba por ser completamente diferente de materiais inorgânicos. Os agentes dopantes em polímeros orgânicos condutores estão envolvidos nos processos da sua conversão redox, nos quais carga é transferida, havendo consequentemente a formação de transportadores de carga <sup>[19]</sup>. Assim, a dopagem não só é um factor importante no controlo de condutividade dos polímeros como também é responsável por manter a neutralidade no meio.

## 1.2. Polianilina

A polianilina pertence ao grupo de polímeros orgânicos condutores da família de compostos com anéis benzílicos ligados entre si por átomos de azoto. Como o nome indica, a PANi resulta da polimerização química ou electroquímica da anilina. Para a oxidação química utiliza-se um oxidante (persulfato de amónio, dicromato de potássio <sup>[20]</sup> ou peróxido de hidrogénio <sup>[21,22]</sup>) em meio ácido (ácido clorídrico ou o ácido sulfúrico). Durante a oxidação do monómero há a formação de radicais catiónicos livres que posteriormente reagem com os monómeros disponíveis, resultando na formação de oligómeros solúveis ou polímero insolúvel (pó verde). No entanto, neste tipo de síntese há reacções secundárias que dão origem a impurezas como *p*-benzoquinona (BQ) que serão discutidas neste trabalho como produtos de degradação. À semelhança de outros polímeros condutores a polianilina pode ser electropolimerizada, potenciostaticamente, galvanoestaticamente ou de forma potenciodinâmica, o que irá conferir diferentes características ao polímero.

Foi previamente observado pela análise de voltamogramas de caracterização, figura 1.3, que há diferenças evidentes entre os três tipos de crescimento, nomeadamente a densidade de carga da conversão redox do polímero  $I_g$  para os seus homólogos  $E_g$  e  $CV_g$ , bem como a quantidade de produtos de degradação quando se comparam os polímeros  $E_g$  e  $I_g$  com o  $CV_g$  <sup>[23]</sup>. As condições de síntese destes filmes foram escolhidas por originarem polímeros com densidades de carga envolvida na conversão redox comparáveis, o que indica polímeros com aproximadamente a mesma electroactividade. Os

polímeros  $E_g$  e  $CV_g$  de 20 ciclos são muito semelhantes, sendo os picos de oxidação e de redução quase completamente sobreponíveis, o que indica polímeros com uma electroactividade muito semelhante. No entanto, as bandas correspondentes à conversão redox das *p*-hidroquinonas (HQ) e *p*-benzoquinonas ( $E \approx 0,45$  V vs. SCE) é muito mais intensa no  $E_g$  que no  $CV_g$ , indicando que a técnica potenciostática de síntese resulta em polímeros com mais produtos secundários. Esta observação não é de todo imprevisível, uma vez que a formação dos radicais catiónicos não é progressiva como na  $CV_g$ , é imediata e muito mais rápida, por isso a reacção tem uma maior percentagem de produtos secundários que numa electropolimerização mais gradual. Este fenómeno é potenciado pelo facto de se estar a aplicar um valor de potencial constante e elevado que, atendendo à natureza autocatalítica do processo, se torna demasiado elevado após a formação dos primeiros núcleos de polímero, conduzindo à propagação do processo de deposição de forma menos controlada.

É importante referir a necessidade de adequar a síntese ao material de eléctrodo, uma vez que a electrosíntese da PANi é sensível a todos os factores associados à mesma. Assim, foi feita a comparação entre filmes crescidos num substrato de platina e num de carbono vítreo (GC) (figura 1.3), tendo a avaliação do comportamento electroquímico por voltametria cíclica indicado que não há diferença significativa entre os polímeros preparados nestes diferentes substratos. Quando se trata do comportamento electroquímico da PANi electropolimerizada em aço inoxidável 316 (SS) verifica-se uma alteração significativa nas bandas características do polímero. Os picos de oxidação ocorrem a potenciais mais positivos, o que se deve à coalescência do pico anódico de transição leucoesmeraldina/esmeraldina protonada com a banda intermédia do produto secundário da polimerização da PANi. A presença de benzoquinonas é muito evidente devido aos parâmetros de polimerização necessários para conseguir um filme com espessura e adesão aceitáveis num substrato com tanta tendência à formação de óxidos à sua superfície [23].

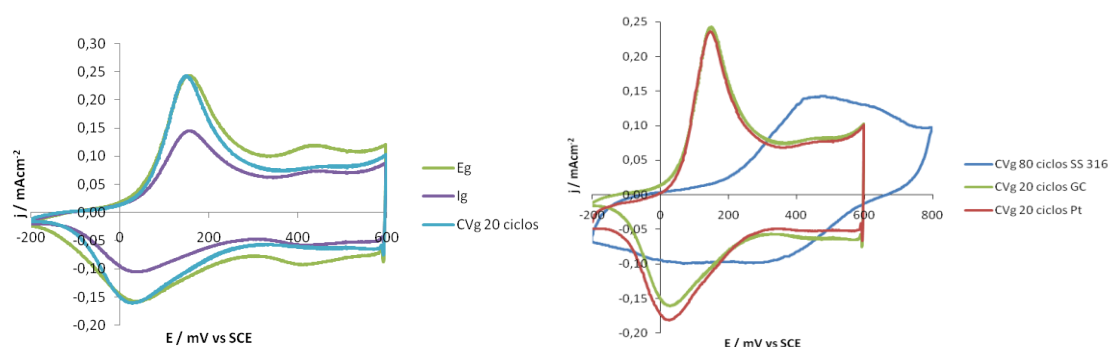


Figura 1.3 À esquerda, voltamograma cíclico de caracterização dos polímeros sintetizados por  $E_g$ ,  $I_g$  e  $CV_g$ ; à direita voltamogramas cíclicos de comparação de filmes de PANi formados sobre eléctrodo de Aço Inoxidável 316, Carbono Vítreo e Platina, em 0,2M  $H_2SO_4$  a 20mV/s [23].

### 1.2.1. Mecanismo de polimerização da PANi

O mecanismo de oxidação química é em tudo semelhante ao de oxidação anódica da anilina em meio ácido. Em meio básico a reacção acaba por originar pouca conjugação do material oligomérico originando produtos de diferente natureza. É consensual que o primeiro passo da polimerização da polianilina é a formação de radicais catião, sendo este considerado ser o passo limitante para a reacção [24]. A oxidação da anilina ocorre a valores de potencial mais positivos que os da conversão redox da polianilina [12], sendo por isso possível a sua electropolimerização, uma vez que esta se desenvolve sobre uma matriz no estado oxidado e, portanto, condutora. Este e os passos seguintes são dependentes de inúmeros factores, como anteriormente referido, tais como a composição do electrólito, densidade de corrente de deposição, velocidade de varrimento, natureza e estado do material de eléctrodo, temperatura, entre outros. Para que a reacção progrida é necessária uma concentração elevada de radicais

catião perto da superfície do eléctrodo. Para além disso, dependendo da reactividade dos radicais catião, estes poderão participar em diferentes reacções. Efectivamente estes poderão reagir com as espécies do meio electrolítico (electrólito e solvente) formando produtos solúveis de baixo peso molecular. Dependendo da concentração e estabilidade das espécies intermediárias, estes processos paralelos poderão ocorrer no seio da solução após a sua difusão, ou na vizinhança do eléctrodo, sendo que neste caso a sua incorporação na matriz em crescimento é possível. Para a efectiva formação da polianilina é necessário que os radicais catião reajam com outros semelhantes ou monómeros neutros. Para a formação do polímero são necessários  $2n-2$  mol de electrões para promover a polimerização de  $n$  mol de anilina. Quando há a reacção radical-radical catião há o acoplar dos dois seguido da eliminação de dois prótons e posterior re-aromatização que resulta na formação de um dímero/oligómero – figura 1.4. No caso do acoplamento radical-monómero tem lugar a eliminação de um próton seguida de uma re-aromatização, dando origem a dímeros/oligómeros que são oxidados na superfície do eléctrodo juntamente com moléculas de anilina. A propagação da cadeia ocorre com a continuação da incorporação das moléculas neutras/ radicais catião (monómeros, dímeros, trímeros, oligómeros) dando origem a núcleos de polímero na superfície do eléctrodo, seguido do aumento de espessura/crescimento. Conjuntamente com a oxidação do polímero o contra-anião (normalmente o anião presente no electrolítico) dopa o polímero, assegurando assim a sua electroneutralidade.

Em termos da velocidade de reacção trata-se de uma reacção de primeira ordem no que diz respeito à concentração de anilina <sup>[25,26]</sup>. Devido à natureza autocatalítica da reacção de polimerização pode diminuir-se o limite positivo de potencial ao fim de 2-10 ciclos de crescimento, o que é uma prática comum para evitar a degradação do filme devido à sobreoxidação da polianilina, no estado de pernigranilina <sup>[25, 27-29]</sup>. A alteração dos parâmetros da electropolimerização irá resultar em filmes com diferentes características, sendo que, com uma elevada velocidade de varrimento ( $v > 100$  mV/s) se obtém filmes mais compactos enquanto que menores velocidades de varrimento originam materiais mais fibrosos e menos densos. Verifica-se que inicialmente há sempre a formação de uma camada relativamente compacta na superfície do eléctrodo <sup>[30]</sup> e posteriormente o crescimento das cadeias poliméricas ocorre com uma ramificação contínua, o que se traduz numa estrutura mais aberta. Assim, a densidade da camada polimérica decresce com o aumento de espessura do filme <sup>[31]</sup>, o que é uma característica comum dos filmes poliméricos electrosintetizados. Sabe-se ainda que a quantidade de polímero formado é proporcional à raiz quadrada do volume de filme, excepto nos primeiros instantes de polimerização.

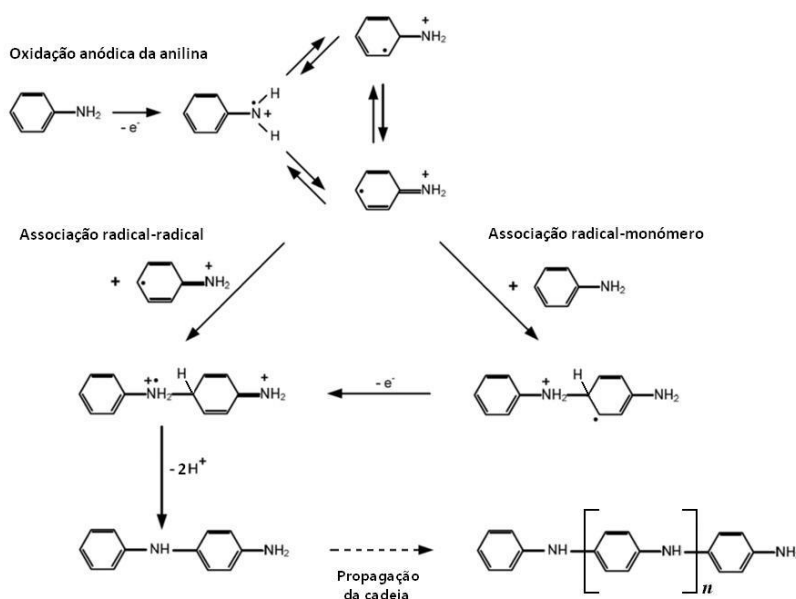


Figura 1.4 Mecanismo de polimerização da anilina.

### 1.2.2. Conversão redox da Polianilina

O processo redox de um eléctrodo tradicional compreende transporte de massa de espécies electroactivas do seio da solução para a superfície do eléctrodo e um passo de transferência electrónica na superfície do eléctrodo. No caso de um eléctrodo modificado por um filme polimérico, como a PANi, o sistema pode ser definido como um sistema electroquímico no qual um mínimo três fases estão em contacto. As fases do sistema consistem num condutor de primeira ordem (normalmente um metal), um condutor de segunda ordem (solução electrolítica) e entre estes dois encontra-se a camada polimérica - figura 1.5.

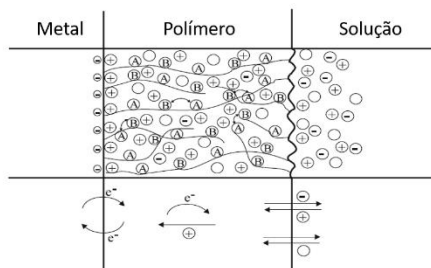


Figura 1.5 Esquema de um eléctrodo modificado com um filme polimérico numa conversão electroquímica. (A) e (B) pares redox ou locais de condução pela cadeia polimérica, (O) moléculas de solvente, (+) e (-) ião com carga positiva e negativa respectivamente adaptado de [12].

Sendo a PANi um polímero intrinsecamente condutor possui condução electrónica. Uma transformação electroquímica -oxidação- da forma não condutora leva a uma reorganização das ligações da cadeia polimérica e desenvolvimento do sistema conjugado que permite a condução electrónica. É possível que haja um mecanismo de *hopping* de electrões entre as cadeias poliméricas (condução intercadeia) e defeitos. No entanto, é de notar que não só há condução na cadeia, isto é, a troca de electrões na interface metal-polímero e transporte de electrões através do filme, como também há a entrada de contra-íões para a matriz polimérica que mantém a sua neutralidade. A pseudo-difusão destes contra-íões na matriz poderá ser o passo limitante para as transformações redox deste tipo de material [12]. Para além da entrada e saída de contra-íões, os processos de oxidação e redução do polímero envolvem alterações estruturais (estiramento, contracção) das cadeias flexíveis que o compõem, causadas pelas interacções electrostáticas dos locais electricamente carregados dos segmentos poliméricos. Esta deformação mecânica conduz a variações do volume do polímero (normalmente inferiores a 20%), o que implica um importante fluxo de solvente de e para o polímero durante a sua conversão.

Este polímero apresenta três estados de oxidação principais, com diferentes características estruturais (figura 1.6) que originam diferentes comportamentos electroquímicos. As mudanças de estado de oxidação da PANi ocorrem acompanhadas com protonação e desprotonação, dopagem e desdopagem. O primeiro estado estrutural da polianilina, leucoesmeraldina, tem associados potenciais mais negativos sendo esta a forma mais reduzida do polímero. A leucoesmeraldina é isoladora e a sua estrutura consiste em anéis benzílicos ligados entre si por átomos de azoto que por sua vez estão covalentemente ligados a hidrogénio mantendo assim a sua camada de valência completa, esta estrutura tem cor amarela clara quase incolor. Quando a leucoesmeraldina é oxidada sofre desprotonação e a perda de dois electrões dando origem à estrutura condutora deste polímero, esmeraldina protonada, de cor verde. Com a perda dos prótons e electrões a polianilina perde os locais fixos de processos redox e acaba por sofrer deslocalização de carga ao longo da sua cadeia, sob a forma de electrões livres [12], que está associado à transferência de electrões da camada de valência para os estados de polarão e bipolarão que permitem a condução electrónica. Esta estrutura tem como principal característica a intercalação de ligações duplas e simples. Por fim quando sofre a sua segunda e última oxidação há a reorganização estrutural para pernigranilina, de cor azul. Para passar a este estado a esmeraldina sofre desprotonação e a perda de dois electrões, que origina uma estrutura quinóide de baixa condutividade.





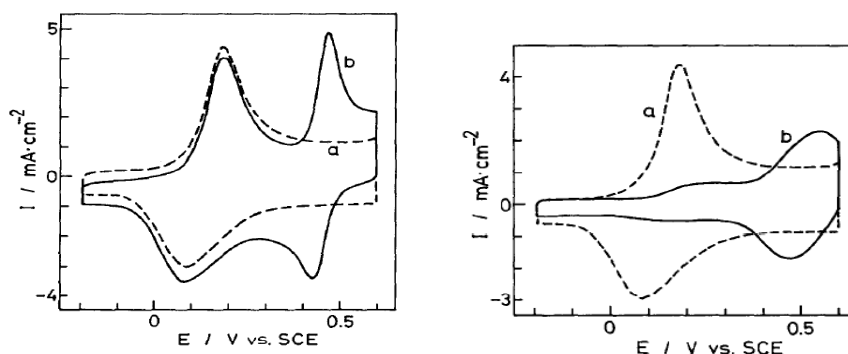


Figura 1.8 Voltamogramas cíclicos de (esquerda) um filme de polianilina sintetizado em meio de HCl (a) e de um filme preparado no mesmo meio mas contendo também *p*-benzoquinona (b); (direita) filme de polianilina recém-sintetizado (a) e após ter sido sujeito a 0,9V vs. SCE (b) [35].

Após a identificação da formação de BQ/HQ nos filmes de PANi, ainda em 1984 Tetsuhiko Kobayashi e colaboradores propuseram um mecanismo para esta reacção, que se encontra descrito na figura 1.9. O mecanismo compreende a substituição dos grupos aminas por grupos carboxílicos através da reacção da forma esmeraldina protonada com água que resulta na perda de  $\text{NH}_4^+$  e na formação de uma estrutura tipo benzoquinona. Ocorre então uma segunda reacção com água que resulta na perda de um protão e electrão, re-aromatização da cadeia ainda azotada e por fim libertação da molécula *p*-benzoquinona.

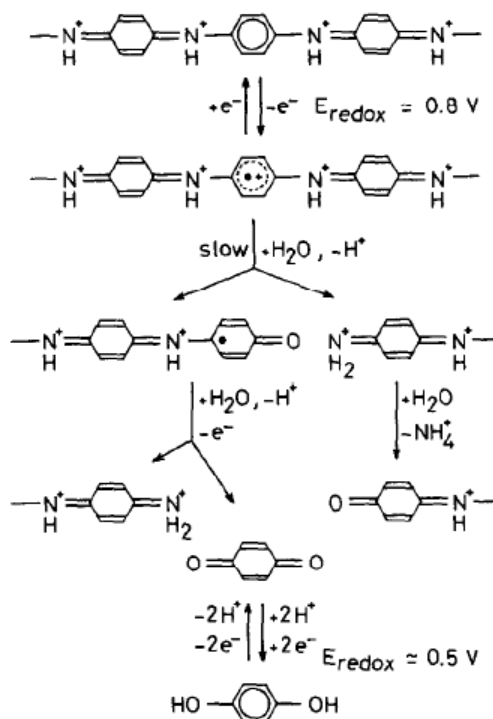


Figura 1.9 Mecanismo de formação da *p*-benzoquinona durante a oxidação da PANi (esmeraldina protonada) [35].

Em 1988, Su-Moon Park *et al.*, descrevem esta reacção como sendo uma sequência química-electroquímica da PANi [36]. De acordo com estes investigadores, a forma mais oxidada da PANi (Pernigranilina), com estrutura quinóide, produzida após a transferência de um electrão para o eléctrodo, sofre uma reacção de hidrólise para produzir a *p*-benzoquinona como mostra a reacção da figura 1.10.

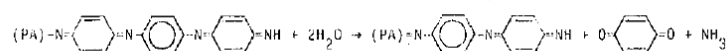


Figura 1.10 Reacção global de formação de *p*-benzoquinona a partir de elevados estados de oxidação da PANi [36].

A partir desta análise propuseram então o mecanismo reaccional apresentado na figura 1.11 que representa a perda sucessiva de material electroactivo monomérico da cadeia polimérica. Até à data não foi sugerida nenhuma alteração a este mecanismo.

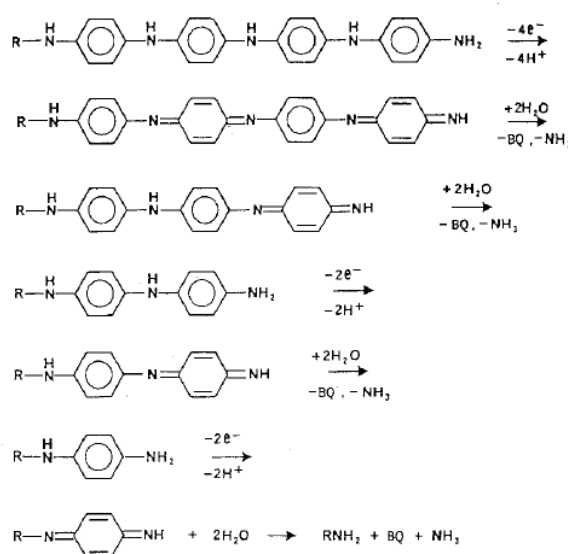
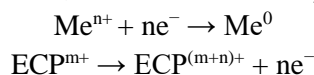


Figura 1.11 Mecanismo ECCECEC de formação de *p*-benzoquinona a partir de elevados estados de oxidação da PANi, de acordo com So-Moon Park *et al.* [36].

### 1.3. Precipitação Electroless

A precipitação electroless baseia-se na capacidade intrínseca de polímeros condutores exibirem diferentes e interconvertíveis estados de oxidação [42] que, quando adequados, podem gerar electrões para reduzir espontaneamente iões metálicos, como mostram as equações:



A precipitação electroless ocorre na interface polímero-ião metálico, com a cedência de um ou mais electrões do polímero, resultante da sua oxidação espontânea, para o ião metálico, levando à sua redução. O termo precipitação é utilizado para diferenciar este processo, que ocorre sem fornecimento de energia externa, da deposição electroless, durante a qual há um agente redutor específico que é adsorvido no substrato e promove a deposição metálica [43]. Assim, neste caso, o polímero condutor funciona como superfície electroactiva promotora do processo. A precipitação electroless tem a característica única de ser selectiva a iões metálicos específicos e apenas ocorrer sobre determinados polímeros condutores, nomeadamente os que contêm azoto na sua estrutura, sendo os mais conhecidos (e com melhores propriedades) a polianilina e o polipirrole.

A PANi tem a particularidade de se reduzir e oxidar espontaneamente em meio ácido e assim, quando em contacto com iões metálicos na solução, estes irão actuar como agentes oxidantes para o polímero [44]. De acordo com as várias observações até a data [23,42-48] desde que o polímero esteja exposto à solução ácida contendo ião metálico, o processo de precipitação electroless dá-se conjuntamente com a protonação e desprotonação espontânea do polímero. Assim, a PANi reduz-se espontaneamente e oxida-se novamente, dando continuidade ao processo enquanto o polímero tiver a capacidade de se reduzir à forma de esmeraldina protonada. Sabendo que este equilíbrio redox ocorre entre o estado pernigranilina e esmeraldina protonada (figura 1.12, à esquerda), é de prever que a imersão do polímero na sua forma reduzida, leucoesmeraldina, represente uma contribuição adicional para a deposição metálica na matriz polimérica através de deslocamento galvânico [33]. O factor determinante para a definição da natureza do ião metálico que será reduzido, é que o seu potencial de redução seja obrigatoriamente concomitante com a janela de potencial da transição de estados de oxidação da PANi. Sabendo que as transições de

estado da PANi (esmeraldina protonada/ pernigranilina) ocorrem entre os 0,3V e 0,8V *vs.* SCE (*vd.* figura 1.3), os iões metálicos que sofrem precipitação electroless deverão ter um potencial de redução nesta janela, limitando este processo de redução a metais nobres como, por exemplo, o paládio ( $E^\circ = 0,35$  V *vs.* SCE), platina ( $E^\circ = 0,52$  V *vs.* SCE), prata ( $E^\circ = 0,56$  V *vs.* SCE) e ouro ( $E^\circ = 0,76$  V *vs.* SCE) – figura 1.12 (à direita). Por outro lado, metais menos nobres como, por exemplo, o Cu ( $E^\circ = 0,20$  V *vs.* SCE), não serão reduzidos por esta via.

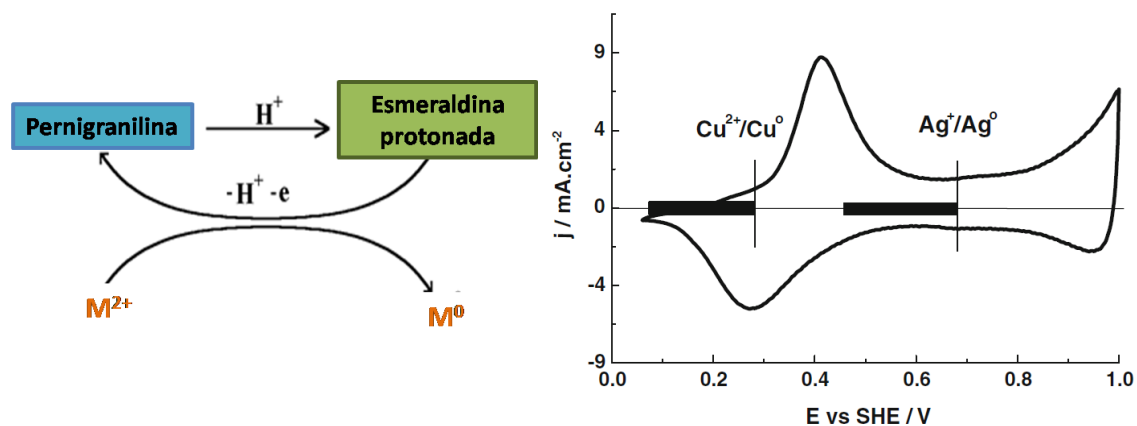


Figura 1.12 À esquerda, representação esquemática do mecanismo envolvido na Precipitação Electroless, à direita curva voltamétrica da PANi em 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $v=100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  [42].

Apesar de ser um processo exclusivamente dependente dos valores de potencial PANi/metál envolvidos, a sua eficiência depende de inúmeros factores, tais como a qualidade (regularidade/electroactividade) e porosidade do filme polimérico, composição da solução de ião metálico e tempo de imersão.

Como se esperaria, foi verificado que há uma relação de proporcionalidade entre a quantidade de superfície electroactiva promotora e a quantidade de metal reduzido. Após precipitação electroless, parte do metal permanece fisicamente imobilizado na matriz polimérica, podendo a caracterização voltamétrica do eléctrodo modificado conduzir à sua quantificação. Na figura 1.13 está um exemplo ilustrativo da variação de quantidade de prata reduzida por polímeros com diferentes espessuras (diferentes quantidades de material electroactivo). Os voltamogramas mostram que a resposta electroquímica da matriz polimérica não é significativamente afectada pela exposição de 1 hora à solução de ião metálico, como revelam a forma e valores de potencial característicos da conversão L/E da PANi. Estes picos de corrente são também bons indicadores da electroactividade do polímero e reflectem a diferente espessura de filmes sintetizados nas mesmas condições, mas com diferente número de ciclos de crescimento potenciodinâmico. Os picos anódicos a  $E \approx 0,43\text{--}0,48$  V *vs.* SCE correspondem à oxidação quantitativa da prata incorporada no eléctrodo, sendo ainda observável no varrimento catódico de potencial a redução dos iões  $\text{Ag}^+$  recém-formados que não difundiram para o seio da solução. Verificou-se ainda nestes ensaios que o filme mais electroactivo era também o mais poroso, ou seja, o que apresenta uma maior área superficial em contacto com a solução.

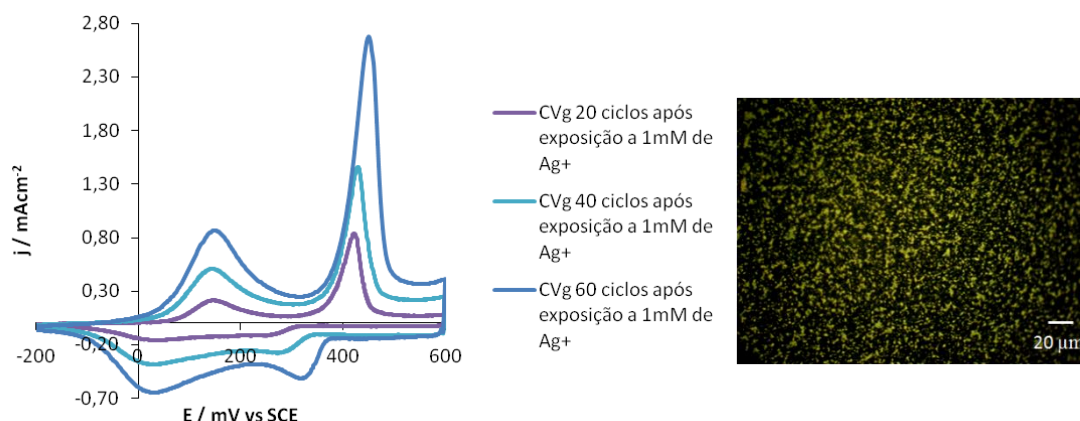


Figura 1.13 À esquerda: resposta electroquímica de filmes de PANi CV<sub>g</sub> 20, 40 e 60 ciclos após 1 hora de exposição a 1mM de Ag<sup>+</sup>, com agitação; à direita: morfologia do polímero (CV<sub>g</sub> 60 ciclos) com partículas de prata na sua superfície [23].

No que toca ao tempo de imersão foi observado que há uma razão de proporcionalidade entre o tempo de exposição e a quantidade de prata reduzida durante a primeira hora de exposição, no entanto, sabe-se que o processo continua, figura 1.14, embora não existam dados até à data sobre a evolução quantitativa do processo.

A quantidade de prata na superfície dos eléctrodos modificados foi quantificada por avaliação da carga eléctrica envolvida na sua electrodisolução, que é limitada pela quantidade de metal que fica efectivamente incorporada no eléctrodo modificado. A carga máxima de prata na superfície do eléctrodo parece ser atingida com 30 minutos de imersão, independentemente do número de ciclos de crescimento, após o que apenas se registam pequenas variações da massa de prata depositada para tempos de exposição do polímero ao ião metálico mais elevados. Esta análise acaba por não corresponder ao reportado anteriormente por J.P. Correia [33].

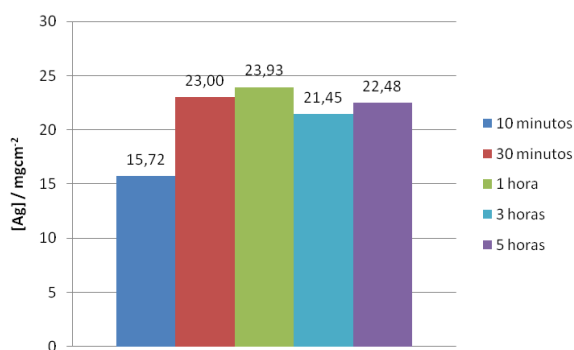


Figura 1.14 Quantidade de prata metálica na superfície dos eléctrodos modificados (mg cm<sup>-2</sup>) após imersão em 1mM Ag<sup>+</sup>, sem agitação, por diferentes períodos de tempo [23].

Foi registado que a quantificação não era concordante com as observações morfológicas do eléctrodo modificado, uma vez que se observou um aumento da dimensão dos cristais de prata com o incremento do tempo de imersão da PANi, como ilustra a figura 1.15. A explicação proposta foi o desprendimento de cristais de prata de maiores dimensões (formados com tempos longos de imersão em Ag<sup>+</sup>) para o vaso reacção, não sendo, portanto, esse metal contabilizado durante a caracterização electroquímica do eléctrodo modificado.

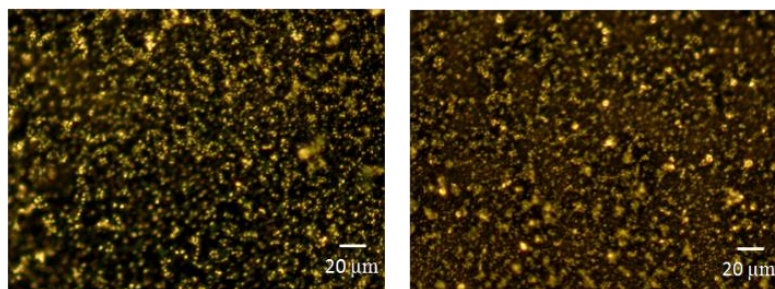


Figura 1.15 Morfologia da superfície dos eléctrodos modificados após: à esquerda, 10 minutos; à direita, 5 horas de imersão em solução de 1mM de  $\text{Ag}^+$  sem agitação [23].

No que concerne à aplicação tecnológica deste processo, há relatos de utilização de um substrato de aço inoxidável para suportar o polímero [23, 49]. Como mencionado anteriormente foi observado que a PANi sintetizada em aço inoxidável não tem a mesma qualidade que PANi em substratos mais nobres, mas ainda assim foi observado que a precipitação electroless ocorre sem grandes limitações. Os constrangimentos observados foram devido à falta de adesão ao substrato, pelo que foram utilizados tempos de imersão mais curtos. Na figura 1. 16 estão as caracterizações electroquímicas de PANi/SS após terem sido expostos a uma solução contendo prata. Durante o trabalho foi observado que devido a uma grande quantidade de produtos de degradação e ruído associado ao tipo de material de eléctrodo, a distinção do pico voltamétrico característico da oxidação da prata pode não ser tão evidente, no entanto é claro que há prata dispersa no eléctrodo modificado, prata esta que é suficiente para se sobrepor às respostas electroquímicas da matriz polimérica, que dificultam a sua distinção. A observação morfológica é também bastante reveladora da presença de cristais de prata no eléctrodo modificado.

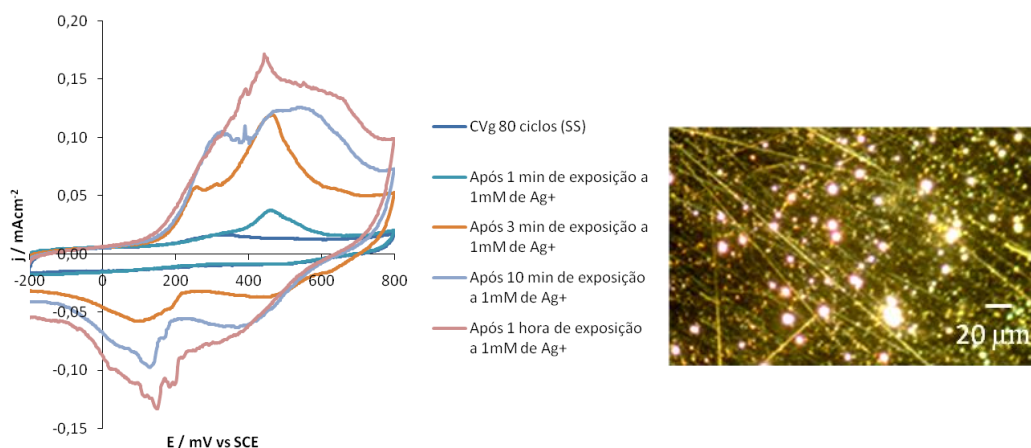


Figura 1.16 À esquerda, caracterização electroquímica de filmes de PANi CV<sub>g</sub> 80 ciclos crescidos sobre SS, expostos a 1mM  $\text{Ag}^+$  por diferentes períodos de tempo, sob agitação; à direita morfologia da superfície do eléctrodo modificado após 1 hora de imersão em solução de 1mM de  $\text{Ag}^+$  com agitação [23].

Neste tipo de substrato foi avaliada a selectividade do processo, por L.M. Abrantes *et. al.* e I.J. Pereira; em ambos os casos foi demonstrada uma precipitação selectiva de metais nobres, como se pode observar na tabela 1.1. Mesmo com a adição de quantidades significativas de outros tipos de iões metálicos apenas a prata foi extraída e em ambos os casos foi observado apenas uma diferença de velocidade de extracção. Aquando da adição de iões cobre a uma solução diluída de prata observou-se um aumento de velocidade de extracção [23]; I.J. Pereira e J.P. Correia sugeriram, em 2016, que esta alteração cinética do processo se poderia dever ao aumento da força iónica da solução. Já na presença de iões zinco e cobre verificou-se haver uma diminuição na velocidade de extracção, caindo esta a zero na presença de iões ferro (III) [49].

Tabela 1.1 Influência da presença de iões metálicos não nobres na precipitação electroless da prata <sup>[49]</sup>.

Ion	$\text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Ag}^+$	$\text{Zn}^{2+} + \text{Ag}^+$	$\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ag}^+$	$\text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}^+$
Extraction (%)	98.05	81.7	11.05	0	80.9	0	0	0

O mecanismo pelo qual o  $\text{Fe}^{3+}$  conduz à inactivação do eléctrodo modificado e inabilidade de extracção de prata por parte da PANi, ainda não está completamente esclarecido. Sendo o ião  $\text{Fe}^{3+}$  um forte agente oxidante, os autores admitem que este possa conduzir à sobreoxidação das cadeias poliméricas de uma forma extremamente rápida, tornando a matriz electroquimicamente inactiva <sup>[23, 49]</sup>. O estado de oxidação do ião metálico, per si, não justifica essa rápida deterioração do polímero como comprovam os estudos de precipitação electroless na presença de iões  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , em que estes não inibem a redução de prata pela PANi como mostra a figura 1.17.

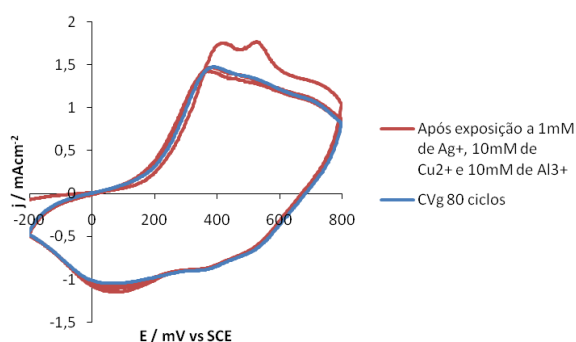


Figura 1.17 Resposta electroquímica de um eléctrodo SS modificado (PANi CV<sub>g</sub> 80 ciclos), após exposição sob agitação a uma solução contendo 1mM de  $\text{Ag}^+$ , 10 mM de  $\text{Cu}^{2+}$  e 10mM de  $\text{Al}^{3+}$  <sup>[23]</sup>.

Apesar de existir alguma informação sobre o processo que advém de quase três décadas de estudo, as alterações estruturais que ocorrem na matriz polimérica durante o processo de precipitação electroless ainda não foram esclarecidas, sendo esse o objectivo deste trabalho.





# **Capítulo 2**

## Detalhes experimentais



## 2. Detalhes experimentais

### 2.1. Técnicas utilizadas

#### 2.1.1. Medição de potencial de circuito aberto

O acompanhamento do valor de potencial de circuito aberto consiste na medição de diferença de potencial entre um eléctrodo de trabalho (WE, *Working Electrode*) e um eléctrodo de referência não polarizável (Eléctrodo Saturado de Calomelanos (SCE), por exemplo) quando não estão ligados a uma fonte de energia. Para o efeito utiliza-se um equipamento de alta impedância que não permite a passagem de carga e mantém o circuito em aberto (o que dá o nome à técnica). Não havendo transferência electrónica entre os eléctrodos, a leitura de potencial corresponde à situação de equilíbrio do WE nas condições de trabalho. Atendendo à natureza não polarizável do eléctrodo de referência, todas as variações de OCP são atribuídas a alterações da estrutura interfacial do WE, mantendo sempre a sua condição de equilíbrio. Permite por isso acompanhar a energia (sob a forma de potencial) de um equilíbrio redox.

Este tipo de medição é ideal para acompanhar a evolução de um processo como a precipitação electroless, uma vez que é um processo espontâneo e exclusivamente dependente de potenciais de equilíbrio. Assim, a variação de potencial do eléctrodo modificado fornece informação muito relevante sobre o ambiente electroquímico em estudo <sup>[48]</sup>.

Equipamento utilizado: Para a medição de potencial de circuito aberto utilizou-se a estação de trabalho DEA332 Digital Electrochemical Analyser com IMT102 Electrochemical Interface, da Radiometer Copenhagen.

#### 2.1.2. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica electroanalítica amplamente utilizada para obter parâmetros cinéticos e termodinâmicos de um vasto leque de reacções. Como o próprio nome indica, esta técnica baseia-se no varrimento de potencial de um eléctrodo de trabalho a uma dada velocidade ( $\text{mV s}^{-1}$ ), imerso numa solução que contém uma ou mais espécies electroactivas e que, ao chegar ao potencial máximo desejado, sofre uma inversão do sentido de varrimento, ou seja, vai do máximo de potencial para o potencial mínimo desejado – figura 2.1. Dependendo do sistema em estudo podem ter lugar processos redox e, nesse caso, o sistema será percorrido por uma corrente eléctrica que se traduz no aparecimento de picos (ou ondas) de corrente. A representação da corrente eléctrica em função do potencial do eléctrodo de trabalho designa-se por voltamograma. Os picos de corrente obtidos ser analisados com bastante facilidade, tendo como parâmetros relevantes a intensidade de corrente, potencial de eléctrodo e velocidade de varrimento.

A manutenção do valor de potencial eléctrico a cada instante relativamente a um eléctrodo de referência (SCE por exemplo), é assegurada por um potenciostato. Este equipamento tem ainda a função de medir a corrente desenvolvida (a cada valor de potencial) no WE fechando o circuito electrónico entre este e um eléctrodo secundário ou contra-eléctrodo, CE (normalmente uma folha de platina imersa na mesma solução).

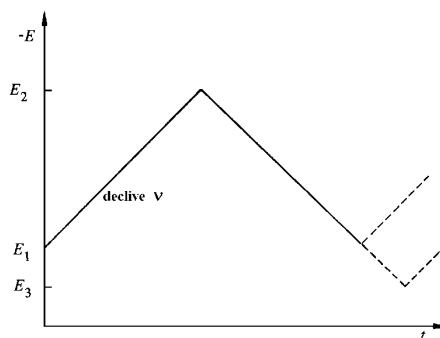


Figura 2.1 Perfil E vs. t em voltametria cíclica.

Considere-se uma solução que contém um par redox. Com o início do varrimento de potencial e quando este atinge um valor ao qual uma das espécies sofre uma alteração do seu estado de oxidação, vai dar origem ao aparecimento de uma onda de corrente. A corrente registada pode ser capacitiva, que corresponde à carga da dupla camada electrolítica na interface eléctrodo-solução electrolítica, ou faradaica, que provém dos processos de transferência electrónica entre a superfície do eléctrodo e espécies em solução ou depositadas na sua superfície <sup>[50]</sup>. A intensidade de corrente, por sua vez, consoante a concentração da espécie à superfície do eléctrodo e ao crescente valor de sobrepotencial, vai aumentando até que, fruto do gradiente de concentração formado perto do WE e da condicionante imposta pela constante de difusão da espécie electroactiva, começa a diminuir originando a formação de um pico de corrente. Quando se atinge o máximo de potencial pré-estabelecido, há então a inversão do sentido de varrimento de potencial e consequente dá-se o aparecimento da banda de corrente correspondente ao processo redox inverso. Um voltamograma cíclico é, por assim dizer, um “espectro electroquímico” que permite identificar rapidamente a natureza de um sistema electroactivo, e com que velocidade e a que valores de potencial os processos em estudo ocorrem. Por ter estas características, a voltametria cíclica é considerada uma das melhores técnicas para uma apreciação inicial no estudo de uma reacção, bem como uma técnica óptima para determinar parâmetros cinéticos precisos. Através deste “espectro electroquímico” é possível verificar os potenciais do pico anódico  $E_p^a$  e do pico catódico  $E_p^c$ , bem como a velocidade associada aos processos redox correspondentes através da intensidade de corrente que estes apresentam,  $I_p^a$ ,  $I_p^c$ .

Com a utilização desta técnica é possível determinar a reversibilidade de processos redox, estando os sistemas divididos entre processos reversíveis, quasi-reversíveis e irreversíveis. Para ser atribuída qualquer uma destas designações é necessário o cumprimento de certas características voltamétricas. Considerando uma reacção do tipo:



Onde O é a espécie oxidada,  $ne^-$  é o número de electrões transferidos e R é a espécie reduzida. Para que um processo seja considerado reversível deverá cumprir todos os critérios de diagnóstico que foram estabelecidos para descrever a intensidade de pico,  $I_p$  ( $\text{Acm}^{-2}$ ), tendo em conta a difusão de espécies para um eléctrodo plano, traduzida pela equação 2.2 <sup>[50]</sup>:

$$I_p = -0,4463 nF \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} c_O^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 2.2}$$

Onde  $F$  é a constante de Faraday ( $96485,33 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases perfeitos ( $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  a temperatura (K),  $c_O^\infty$  concentração da espécie ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), finalmente  $v$  é a velocidade de varrimento de potencial ( $\text{Vs}^{-1}$ ).

Os critérios de diagnóstico de reversibilidade são:

- 1-  $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 59/n \text{ mV}$
- 2-  $|E_p - E_{p/2}| = 59/n \text{ mV}$

- 3-  $\left| \frac{I_p^A}{I_p^C} \right| = 1$
- 4-  $I_p \propto \nu^{1/2}$
- 5-  $E_p$  independente de  $\nu$
- 6- A potenciais além de  $E_p$ ,  $I^{-2} \propto t$

Em que  $E_p$  é o potencial de pico, anódico ou catódico ( $E_p^A$ ,  $E_p^C$ ),  $E_{p/2}$ , potencial de pico a meia altura como está representado na figura 2.2. Quando os testes diagnósticos são aplicados é importante que sejam utilizadas diversas velocidades de varrimento, uma vez que se tal não for feito, pode chegar-se a falsas conclusões. Para além disso, o não cumprimento de um ou mais dos critérios, implica que a transferência electrónica não é reversível e que a reacção redox em estudo poderá ser mais complexa do que antecipado. Num processo reversível o processo é limitado por transferência de massa.

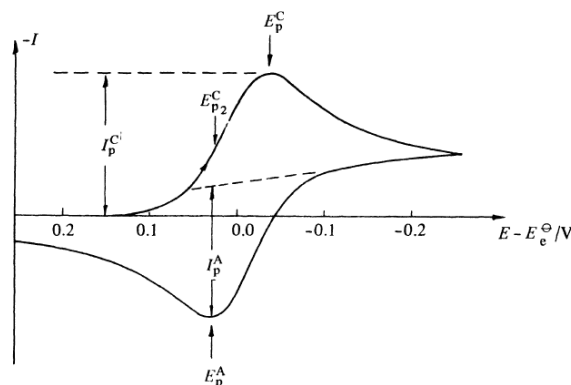


Figura 2.2 Voltamograma cíclico de um processo reversível [51].

Os testes diagnóstico podem também indicar o tipo de processo de superfície que está a ocorrer. Por exemplo, quando fenómenos de adsorção na superfície do eléctrodo, originam respostas voltamétricas como a representada na figura 2.3.

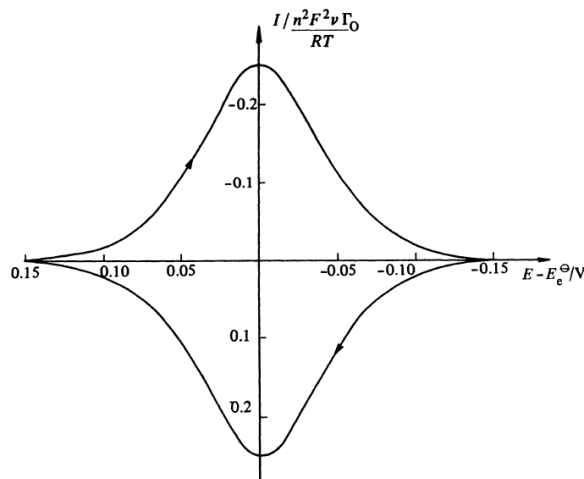


Figura 2.3 Voltamograma cíclico de um processo adsorptivo reversível [51].

Neste caso pode considerar-se que foram adsorvidas as espécies O e R e que apenas estas espécies são electroactivas na janela de potencial a ser investigada. Este tipo de situações pode ser originado de diversas maneiras e uma das mais comuns é quando o potencial de redução da espécie adsorvida O variou para potenciais positivos, em comparação com a espécie O em solução. A análise deste tipo de sistemas é bastante simples, uma vez que a contribuição do transporte de massa pode ser ignorada. A grande diferença quando comparamos os sistemas sob controle difusional ou com espécies adsorvidas é

a simetria dos picos de oxidação e redução neste último caso, com pouca ou nenhuma separação de potencial. Neste caso os critérios diagnóstico são:

- 1-  $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C = 0/n \text{ mV}$
- 2-  $\left| \frac{I_p^A}{I_p^C} \right| = 1$
- 3-  $I_p \propto \nu$
- 4-  $E_p$  independente de  $\nu$
- 5-  $Q^A = Q^C = Q$

Há ainda processos de eléctrodo irreversíveis, que podem corresponder a uma transferência electrónica mais lenta do que a transferência de massa. A evidência de que estamos perante um destes processos é o afastamento relativo dos picos de corrente anódico e catódico com a alteração de velocidade de varrimento, podendo até verificar-se a ausência de um deles. Para isso utilizam-se os testes diagnóstico:

- 1- Não há pico inverso (no limite).
- 2-  $I_p \propto \nu^{1/2}$
- 3-  $E_p$  varia com a mudança de  $\nu$

Por fim, há sistemas complexos quasi-reversíveis que têm a si associadas características mistas de ambos os comportamentos reversíveis e irreversíveis, normalmente dependente da velocidade de varrimento de potencial utilizada. A figura 2.4 esquematiza o efeito que a velocidade de varrimento tem na intensidade de corrente de pico de acordo com o tipo de comportamento electroquímico.

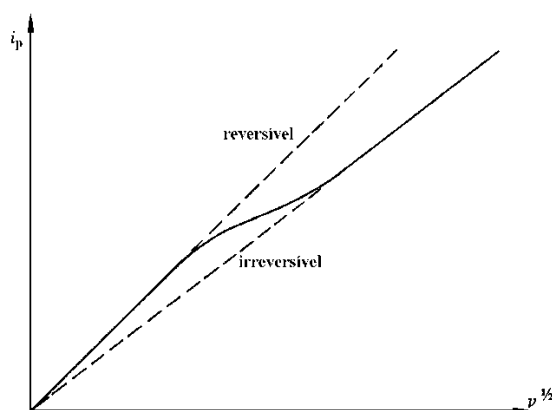


Figura 2.4 Intensidade de corrente de pico em função da raiz quadrada de velocidade de varrimento de potencial, ilustrando a transição de comportamento reversível para irreversível [51].

Para este tipo de sistemas quasi-reversíveis os testes diagnóstico são:

- 1-  $\Delta E_p = E_p^A - E_p^C > 59/n \text{ mV}$
- 2-  $\left| \frac{I_p^A}{I_p^C} \right| = 1$
- 3-  $I_p$  aumenta com  $\nu^{1/2}$ , mas não de forma proporcional
- 4-  $E_p^C$  desloca-se para potenciais mais negativos com o aumento de  $\nu$

Os parâmetros de previsão de reversibilidade não foram discutidos nesta secção com maior detalhe, uma vez que se está a tratar um eléctrodo modificado com PANi e, para além das transformações redox envolvendo espécies em solução, é o próprio material de eléctrodo que se altera de acordo com o potencial eléctrico, não sendo aplicáveis as considerações estabelecidas para os sistemas “ideais”.

Quando se recorre a esta técnica para estudar um dado sistema, os ensaios efectuados dessa forma designam-se por potenciodinâmicos e, quando resultam no crescimento de uma nova fase, com a sigla  $CV_g$  ( $CV$  growth).

Equipamento utilizado: Para ensaios potenciodinâmicos utilizou-se a estação de trabalho DEA332 Digital Electrochemical Analyser com IMT102 Electrochemical Interface, da Radiometer Copenhagen.

### 2.1.3. Electrogravimetria

A Microbalança Electroquímica de Cristal de Quartzo permite realizar estudos electrogravimétricos. Esta técnica é muito utilizada para estudar os fluxos de massa em eléctrodos modificados por filmes poliméricos [52-54].

A medida de massa na superfície do eléctrodo, modificado ou não, baseia-se na conversão do efeito piezoelétrico, ou seja, na capacidade de um cristal gerar tensão eléctrica após ter sido submetido a uma deformação mecânica (ou vice-versa). Para isso utilizam-se eléctrodos de trabalho, montados numa fina película de cristal de quartzo, que quando sujeito a um sinal eléctrico alterno sofre uma deformação mecânica transversal cuja frequência de ressonância acústica é característica do cristal empregue (orientação de corte, espessura). A adição de material à superfície do cristal aumenta a sua massa e diminui a sua frequência de ressonância, podendo esta variação ser determinada com muito rigor.

A relação entre a variação de massa ( $\Delta m$ ) e de frequência ( $\Delta f$ ) foi descrita por Sauerbrey [55] através da equação 2.3:

$$\Delta f = -\frac{2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad \text{Equação 2.3}$$

Onde  $A$  é a área activa de superfície do eléctrodo ( $0,236 \text{ cm}^2$ ),  $\mu_q$  o módulo de deformação do quartzo ( $2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ),  $\rho_q$  a densidade de quartzo ( $2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ) e  $f_0$  ressonância característica da oscilação consequente do campo eléctrico aplicado no eléctrodo de trabalho (8 MHz).

A equação pode ser simplificada do seguinte modo:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad \text{Equação 2.4}$$

Em que  $C_f$ , que representa a sensibilidade integrada da microbalança de cristal de quartzo, toma um valor de  $1,63 \times 10^{-9} \text{ g Hz}^{-1}$  nas condições de trabalho utilizadas. É de salientar que, como mostra a equação 2.3, uma variação negativa da frequência de ressonância do cristal de quartzo corresponde a um aumento de massa no eléctrodo. Ainda mais, é importante salientar que as alterações de massa medidas são devidas tanto ao solvente como aos iões que servem de dopante no polímero, não sendo assim possível distinguir a contribuição individual de cada um de forma directa. É também importante ter em conta que o material polimérico é flexível, pelo que a utilização de filmes muito espessos não será adequada para esta técnica.

Equipamento utilizado: Para as medições electrogravimétricas foi utilizado o CHi Model 420.

### 2.1.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios – X (XPS)

A Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X é uma técnica muito adequada à investigação de finas camadas de superfície [56]. No XPS há o bombardeamento do substrato com raios X de energia bem definida, interagindo estes com o conjunto de electrões mais próximo do núcleo dos diferentes átomos presentes na amostra, levando a que estes sejam expelidos da amostra – figura 2.5 - com uma energia cinética,  $E_{\text{cin}}$ , bem definida pela equação:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_{\text{lig}} + \phi_{\text{esp}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde  $h\nu$  é a energia da radiação X incidente,  $E_{\text{lig}}$  é a energia de ligação dos electrões ao núcleo, e finalmente  $\phi_{\text{esp}}$  é a função trabalho do espectrómetro (constante para cada espectrómetro). O XPS permite adquirir informação elementar (identificação elementar e de estados de oxidação).

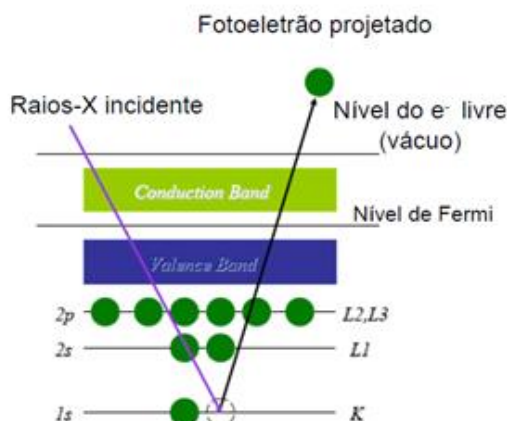


Figura 2.5 Esquema da interação dos raios X com a nuvem eletrônica [57].

A energia cinética que os fotoelétrons emitem devido aos diferentes tipos de átomos e orbitais, e até do mesmo tipo de átomo e orbital, mas com diferentes estados de ligação, têm diferentes  $E_{\text{lig}}$ . Assim, num analisador as diferentes energias cinéticas podem ser identificadas, o que leva à sua distinção no espectro, mostrando, através da intensidade dos fotoelétrons como função da energia cinética, os tipos de átomos na camada da superfície da amostra e a sua respectiva abundância. O XPS é apenas sensível à química de superfície, devido ao curto e inelástico caminho livre de elétrons em materiais condensados. Os valores típicos de espessura analisada são 1 a 2 nm para metais, 15 a 4 nm para óxidos e até 3 nm para materiais de natureza orgânica.

A atribuição e a integração dos picos de um espectro de XPS permitem uma análise qualitativa e quantitativa dos componentes da amostra, sendo por isso uma técnica muito importante para a identificação elementar.

Equipamento utilizado: Para as medições de XPS utilizou-se o Kratos Axis Ultra HSA, tendo as análises sido feitas no CEMUP-Universidade do Porto. Para a deconvolução dos picos foi utilizado o programa XPSPEAK41.

### 2.1.5. Goniometria de ângulos de contacto

A goniometria de ângulos de contacto é uma técnica que permite avaliar a intensidade relativa das interações moleculares num sistema sólido-líquido-vapor. Fornece informação sobre propriedades de superfície, nomeadamente a adesão, molhabilidade (hidrofobicidade versus hidrofiliabilidade) e energia livre da superfície sólida [58].

Durante este trabalho foi utilizada a técnica de gota sésil, que consiste na avaliação do ângulo de contacto de uma gota depositada na superfície de um sólido, neste caso do filme de polianilina, dando origem a um ângulo estático (sésil). O método de gota estática (figura 2.6) obedece à equação de Young que, ao considerar que existe equilíbrio no sistema, então a soma das energias envolvidas nas três interfaces tem que ser zero:

$$\gamma^{sv} = \gamma^{sl} + \gamma^{lv} \cos \theta \quad \text{Equação 2.6}$$

Em que  $\theta$  é o ângulo de contacto,  $\gamma^{sl}$  a energia livre da interface sólido/líquido,  $\gamma^{sv}$  energia livre da interface sólido/vapor e finalmente  $\gamma^{lv}$  é a energia livre da interface líquido/vapor.



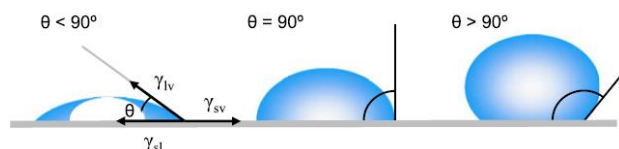


Figura 2.6 Ilustração de ângulos de contacto de gota sésil numa superfície sólida <sup>[59]</sup>.

São observados ângulos de contacto pequenos quando a gota molha e se espalha na superfície ( $\theta < 90^\circ$ ) e ângulos maiores quando a gota não molha a superfície e se retrai ( $\theta > 90^\circ$ ). Por outras palavras, a hidrofilicidade da superfície é tanto mais elevada quanto menor for o ângulo de contacto <sup>[60]</sup>.

Equipamento utilizado: Para as medições dos ângulos de contacto foi utilizado o equipamento KRÜS DSA30, recorrendo a gotas sésseis de água de 1  $\mu$ L.

### 2.1.6. Espectroscopia de reflectância difusa de UV-Vis (DRS-UV-Vis)

A absorção de radiação visível e ultravioleta está associada com a excitação de electrões em átomos e moléculas. Uma vez que os níveis energéticos são quânticos, apenas transições específicas entre níveis de energia são permitidas-figura 2.7.

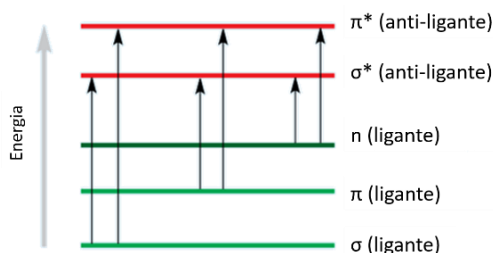


Figura 2.7 Possíveis transições que a luz pode causar. Adaptado de <sup>[61]</sup>

A absorção da luz ocorre pela excitação de um electrão de uma orbital completa (estado de baixa energia, fundamental) para uma orbital vazia anti-ligante de alta energia (estado excitado). Cada comprimento de onda tem uma energia específica associada, que se for a compatível para promover uma destas transições electrónicas esse comprimento de onda será absorvido. Quanto maior o intervalo energético entre níveis de orbitais, mais energia é requerida para promover o electrão a estados energéticos mais elevados, o que significa que a energia terá uma maior frequência e, portanto, um menor comprimento de onda a ser absorvido <sup>[61]</sup>. Sabe-se também que em sistemas conjugados, como a polianilina, há electrões deslocalizados, o que poderá resultar em absorção da luz a comprimentos de onda elevados na região do visível. Desta forma, alterações na estrutura electrónica do polímero resultarão em absorção de luz com diferentes comprimentos de onda, de que resultam as características variações de cor destes materiais com o seu nível de oxidação.

O espectro resultante da técnica de espectroscopia de transmissão UV-Vis de soluções é explicado pela lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorvância ( $A$ ) com o coeficiente de absorção ( $\epsilon$ ), a concentração de espécies ( $c$ ) e percurso óptico da luz ( $l$ ).

$$A = \epsilon lc \quad \text{Equação 2.7}$$

Neste trabalho utilizou-se a técnica de reflectância que quando comparada com a técnica de transmissão é considerada difícil de avaliar, uma vez que o espectro gerado não é exclusivo de uma

propriedade como a da transmissão (coeficiente de absorção) mas de duas (coeficiente de absorção e dispersão) <sup>[62]</sup>.

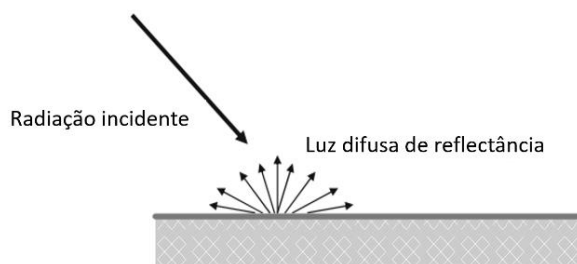


Figura 2.8 Vista lateral esquemática de reflectância difusa. Adaptada de [62].

Este tipo de análise exige a transformação de unidades para absorvância ou utilizar a teoria de Kubelka-Munk. Para esta última ser utilizada é necessário assumir que <sup>[58]</sup>:

- i) A luz incidente é difusa
- ii) A distribuição da radiação é isotrópica
- iii) As partículas estão distribuídas uniformemente na amostra
- iv) As partículas têm um tamanho muito reduzido comparativamente à espessura da amostra.

Esta teoria é usualmente utilizada para caracterizar nanopartículas de forma a calcular energias de hiato óptico entre outras propriedades. Como se está a tratar de um filme polimérico macroscópico e de estrutura complexa, estes requisitos não são correspondidos, pelo que se pode tratar os resultados com a relação conhecida entre transmitância (T) e absorvância (A), de acordo com a equação:

$$A = -\ln(T) \quad \text{Equação 2.8}$$

Equipamento utilizado: Para a DRS (UV-Vis) foi utilizado o espectrofotómetro Shimadzu UV-2600 com suporte de sulfato de bário.

### 2.1.7. Espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFT)

A radiação infravermelha (IR) é menos energética que a UV-Vis (maiores comprimentos de onda). Assim este tipo de radiação não consegue promover transições electrónicas uma vez que com esta técnica apenas se obtém informação sobre os modos de vibração e rotação das moléculas. Este princípio baseia-se no modelo teórico de Oscilador Harmónico. Para interpretar um espectro de radiação IR é necessário correlacionar os modos de vibração conhecidos com a amostra desconhecida, para o que há tabelas de modos de vibração e rotação para ligações moleculares modelos características. Os parâmetros relevantes para a atribuição de bandas são: a sua intensidade (forte, média ou fraca), perfil (largo ou estreito) e por fim, posição (em  $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[63]</sup>.

O DRIFT utiliza o conceito previamente definido de reflectância difusa com a transformada de Fourier (uma fórmula complexa que permite o processamento de múltiplos dados), sendo que esta última é conhecida por adquirir tanto a contribuição construtiva como destrutiva dando origem a espectros de elevada resolução e com tempo de aquisição rápido. Por a reflectância difusa tender a ser de fraca intensidade, para utilizar esta técnica utiliza-se preferencialmente a transformada de Fourier <sup>[64]</sup>. Este método é normalmente utilizado para amostras sólidas que não conseguem ser convenientemente analisadas com métodos de transmitância típicos, o que inclui pós e sólidos com superfície não especular, como a polianilina.

Equipamento utilizado: Para o DRIFT foi utilizado o espectrofotómetro Nicolet 6700 FR-IR da Thermo Electron Corporation.

### 2.1.8. Microscopia Óptica

O microscópio óptico utiliza a refração de luz visível através de lentes para permitir a visualização de pequenos objectos ou materiais. Como o próprio nome indica permite observar amostras com uma resolução na gama dos micrómetros. Cada lente permite observar a amostra com uma dada ampliação. Visto que a luz é o factor mais importante nesta técnica, ao longo dos anos foram desenvolvidas diferentes técnicas de incidência da luz, para ajustar o contraste da imagem. Estão entre estas técnicas: a iluminação de campo claro (*Bright Field*, BF), em que o contraste da amostra resulta da absorção da luz pela amostra; iluminação de campo escuro (*Dark Field*, DF) em que o contraste é determinado pela difusão da luz pela amostra; e a interferência diferencial de contraste (*Differential interference contrast*, DIC) é utilizada para aumentar o contraste em amostras (particularmente adaptado às transparentes), através da separação da luz da fonte luminosa em duas partes polarizadas ortogonais que são dispostas espacialmente no mesmo plano e recombinadas antes da observação <sup>[23]</sup>.

Foi aplicado DF, salvo indicação contrária, nas micrografias apresentadas ao longo desta dissertação.

Equipamento utilizado: Para a Microscopia Óptica foi utilizado o microscópio de feixe invertido Axiovert 100A.

## 2.2. Materiais e equipamentos

### 2.2.1. Eléctrodos

Para a investigação das alterações estruturais da PANi durante o processo de Precipitação Electroless foram utilizados eléctrodos circulares de platina de áreas 0,7088, 0,1257, 0,1963 e 0,7238 cm<sup>2</sup>. Todos os eléctrodos foram previamente montados em suportes de teflon, selados com resinas epóxicas do tipo “Araldit” e massa de porcelana, consoante a representação esquemática da figura 2.9. Previamente à sua utilização foram polidos em panos de polimento com suspensão de alumina de 5µm, 1µm e finalmente 0,3µm, para garantir um acabamento mecânico reproduzível do substrato.

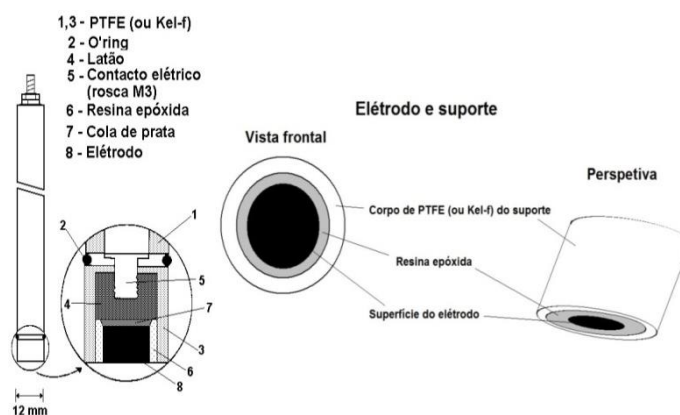


Figura 2.9 Esquema da montagem dos eléctrodos de trabalho utilizados

Para a técnica de EQCM utilizaram-se eléctrodos de ouro com área de 0,1964 cm<sup>2</sup> próprios para o efeito (secção 2.1.3), representados na figura 2.10. Foram previamente limpos por tratamento de plasma de oxigénio (electronic diener, plasma surface technology, zepto) para garantir a reprodutibilidade do seu estado superficial e a ausência de qualquer matéria orgânica.

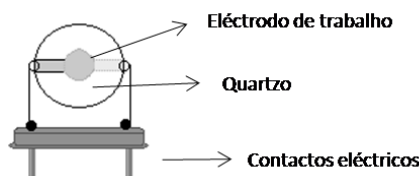


Figura 2.10 Eléctrodo de trabalho EQCM.

### 2.2.2. Células Electroquímicas

Para as técnicas electroquímicas empregues neste projecto foi utilizada uma célula de vidro, de três compartimentos – figura 2.11 (esquerda). No compartimento da esquerda posicionava-se o eléctrodo de referência, Eléctrodo Saturado de Calomelanos, ligado ao corpo central através de um capilar de Luggin. O eléctrodo de trabalho é colocado no corpo central e o contra eléctrodo, uma folha de platina, no compartimento da direita. Tem-se também um canal que permite a entrada de azoto para desarejar a solução e uma saída em forma de balão para prevenir a entrada de ar na célula.

Para os ensaios de EQCM utilizou-se uma célula de teflon adequada à utilização dos eléctrodos montados em quartzo, como mostra a figura 2.11 (direita).

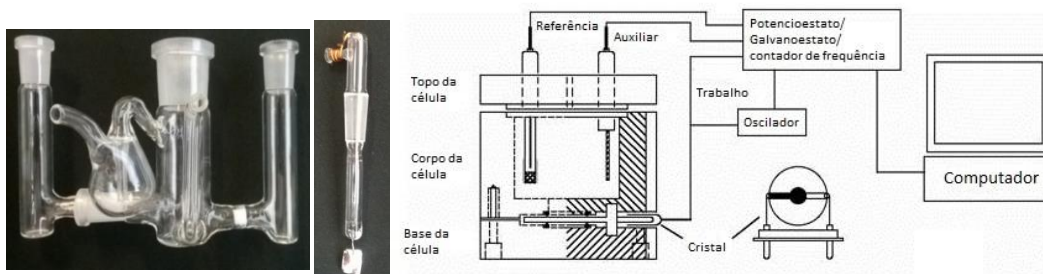


Figura 2.11 À esquerda Célula de Vidro com 3 compartimentos/Contra eléctrodo de folha de platina; à direita representação esquemática do equipamento utilizado para a electrogravimetria com o detalhe da célula electroquímica e seus constituintes

## 2.3. Procedimento experimental

### 2.3.1. Reagentes e preparação de soluções

Para a realização deste trabalho experimental foi preparado, como electrólito de suporte, uma solução de 0,2 M de ácido sulfúrico a partir de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100% para medições de condutividade, Merck) utilizando água Milli-Q ( $\rho=18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) como solvente. Para todas as soluções preparadas durante o desenvolvimento deste trabalho a referida solução de electrólito de suporte foi utilizada como solução de base, sendo por isso todas as soluções utilizadas uma mistura binária ou ternária com este participante.

A anilina utilizada foi previamente destilada, com uma montagem de destilação fraccionada e sob vácuo para garantir a sua pureza e armazenada em atmosfera de  $\text{N}_2$  a  $4^\circ\text{C}$ . Para os ensaios de polimerização foi preparada uma solução aquosa de 0,1 M de anilina em 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Quando guardada, a solução foi protegida da luz para evitar a degradação da mesma.

A solução aquosa de nitrato de prata (*pro analysis*, Panreac; BDH Chemicals Ltd (99,9%)) utilizada tem concentração de 1 mM em 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e foi sempre protegida da luz para evitar a sua degradação. Foram preparadas ainda soluções de ácido cloroáurico (Sigma-Aldrich (99.9+%)) de concentração 1 mM em 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e finalmente soluções de sulfato de mercúrio (*pro analysis*, Merck) de 1 mM em 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### 2.3.2. Síntese e caracterização dos eléctrodos modificados

Durante este trabalho utilizou-se voltametria cíclica para o crescimento potenciodinâmico dos filmes de polianilina, uma vez que tinha sido observado previamente que este era o tipo de crescimento mais eficaz para promover a Precipitação Electroless de metais nobres <sup>[23]</sup>. Os crescimentos diferiram no seu número total de ciclos, pelo que para ensaios de EQCM utilizaram-se 20 ciclos totais de crescimento (em eléctrodos de ouro EQCM) e para todos os outros 40 ciclos (eléctrodos de platina previamente descritos em suporte de teflon).

A síntese foi feita no intervalo de potencial  $[-0,2 \leftrightarrow 0,8]$  V vs. SCE a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ ; no entanto, para evitar a formação de espécies indesejadas, o potencial anódico limite foi sucessivamente reduzido <sup>[49,65,66]</sup>. Assim, o esquema de síntese seguido foi de 5 ciclos  $[-0,2 \leftrightarrow 0,8]$  V vs. SCE, 3 ciclos  $[-0,2 \leftrightarrow 0,75]$  V vs. SCE e finalmente os restantes para 20 e 40 ciclos  $[-0,2 \leftrightarrow 0,7]$  V vs. SCE.

A caracterização dos eléctrodos modificados foi feita por técnicas electroquímicas, espectroscópicas, ópticas e goniométricas. Aquando do fim da síntese do polímero, o eléctrodo era lavado abundantemente com água, de forma a eliminar o máximo possível da solução monomérica que poderia estar na sua matriz, e seco com fluxo de azoto ou de ar comprimido. De seguida, era feita uma caracterização electroquímica, sempre em 0,2 M de ácido sulfúrico. Primeiro o filme era reduzido com aplicação de um potencial constante de  $-0,2$  V vs. SCE, durante um minuto, e então era efectuado um varrimento de potencial no intervalo  $[-0,2 \leftrightarrow 0,6]$  V vs. SCE a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . Após a sua caracterização voltamétrica o filme era novamente reduzido durante 3 minutos de forma a garantir a sua reprodutibilidade e estado de oxidação inicial, sendo depois novamente lavado com água e seco com ar comprimido. Após a exposição à solução que continha iões metálicos o mesmo procedimento era aplicado no intervalo de potencial  $[-0,2 \leftrightarrow 0,8]$  V vs. SCE.

As técnicas espectroscópicas (DRS, DRIFT, XPS) foram utilizadas antes e depois do polímero ser exposto às soluções de ião metálico, para isso utilizaram-se os suportes próprios de cada equipamento. Os polímeros foram ainda caracterizados morfologicamente por microscopia óptica e goniometria de ângulos de contacto também antes e depois de serem imersos nas soluções de iões metálicos.



# **Capítulo 3**

Apresentação e discussão  
de resultados.





### 3. Apresentação e discussão de resultados

#### 3.1. Electrocrecimento da PAni

O crescimento potenciodinâmico da polianilina foi acompanhado por medidas electroquímicas e por EQCM. Recorde-se que esta última técnica permite o estudo das variações de massa na superfície do eléctrodo no decorrer da polimerização. Assim, ao adquirir a variação de frequência do cristal de quartzo, pode ser determinada a variação de massa correspondente aos principais processos de formação de um filme de polianilina. A variação de massa e densidades de corrente correspondentes ao primeiro ciclo de crescimento podem ser observadas na figura 3.1.

Os estágios de polimerização da PAni foram todos evidenciados quando foi aplicada esta técnica. A primeira evidência do início da polimerização pode ser observada na figura aos 0,75 V *vs.* SCE. A este valor de potencial no varrimento anódico observa-se um aumento significativo de densidades de corrente, o que indica a formação de radicais catião, que como discutido atrás são espécies muito energéticas e reactivas, responsáveis pelo início do mecanismo de polimerização da polianilina. Ao mesmo valor de potencial (0,75 V *vs.* SCE) observa-se um aumento rápido de massa na superfície do eléctrodo correspondente à precipitação dos primeiros segmentos insolúveis. Há um ligeiro decréscimo de massa a potenciais inferiores, ainda no varrimento anódico, 0,6 a 0,75 V *vs.* SCE, provavelmente devido à desadsorção de moléculas de anilina que começam a ser oxidadas. Com o progresso do varrimento de potencial, aquando da inversão para o sentido catódico observa-se aos 0,6 V *vs.* SCE o cruzamento das linhas voltamétricas, o que indica a formação de uma nova fase. Esta nova fase é o início de nucleação na superfície do eléctrodo, logo os primeiros núcleos de polímero precipitado. Como seria de esperar, com a formação desta nova fase polimérica, há um aumento de massa significativo na superfície do eléctrodo, que é evidenciado por uma alteração de declive da medição de variação de massa. Esta variação de massa progride para um valor máximo que corresponde ao novo pico de redução da polianilina, que tem também lugar ao valor de potencial de 0,35 V *vs.* SCE. Com a continuação do varrimento catódico observa-se uma alteração de tendência de variação de massa, com o início de um declive de tendência inversa à acumulação de massa que é atribuído à expulsão de moléculas de solvente e electrólito, bem como de oligómeros solúveis ocluídos no polímero. A massa total de polímero depositada neste primeiro ciclo de crescimento é de 31 ng.

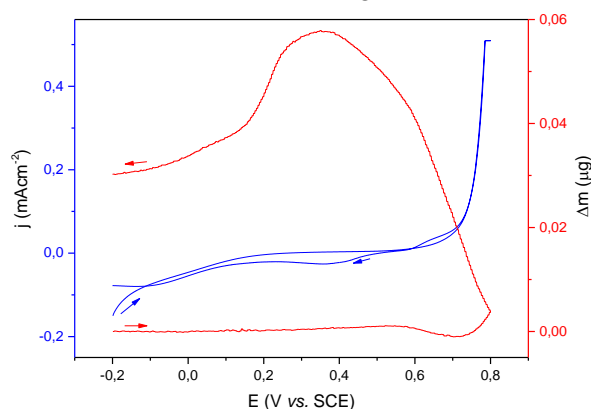


Figura 3.1 Resposta electroquímica e variação de massa durante o primeiro ciclo de polimerização da anilina.

Na figura 3.2, pode ser observada a continuação do crescimento potenciodinâmico da polianilina e as alterações geradas em densidade de corrente e variação de massa. De referir o aumento gradual e progressivo quer da massa depositada, quer das correntes da conversão redox do polímero que vai sendo depositado ciclo após ciclo, fenómenos característicos da formação e crescimento de uma fase electroactiva na superfície do eléctrodo. Verifica-se também que ocorre uma estabilização da velocidade reaccional a partir do nono ciclo de crescimento, que é indicada pela manutenção da velocidade de

aumento de intensidades de corrente e de massa. Esta estabilização ocorre devido à alteração do limite anódico de varrimento de potencial para 0,70 V *vs.* SCE [49,65,66].

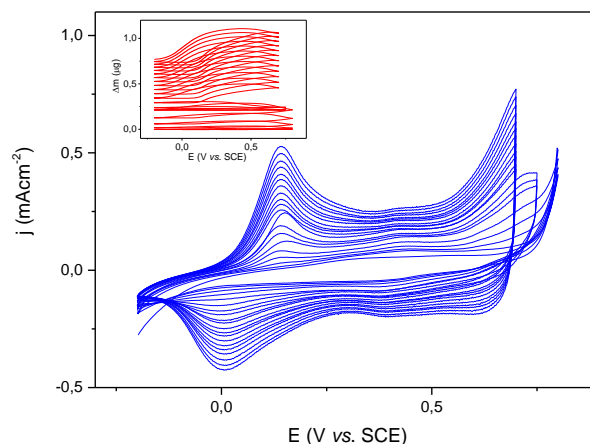


Figura 3.2 Voltamogramas cíclicos registados durante o crescimento potenciodinâmico da PANi (*inset*: variação de massa registada em simultâneo).

### 3.2. Eléctrodos modificados com polianilina

A polianilina tem três principais estados de oxidação que podem ser evidenciados com o varrimento de potencial. Na figura 3.3, à esquerda, está representada a primeira transição de estado da polianilina, leucoesmeraldina para esmeraldina protonada (sentido anódico) acompanhada por EQCM. Verifica-se novamente uma relação entre variações de densidades de corrente com a variação de massa registada. Aproximadamente aos 0,02 V *vs.* SCE observa-se o aumento da corrente com o início da conversão do polímero, registando-se, a este valor de potencial, um ligeiro aumento de massa. Este aumento de massa progride com declive quase constante a partir dos 0,13 e até aos 0,2 V *vs.* SCE, ponto que se pode identificar como o potencial de pico de oxidação da PANi. A incorporação de massa continua até ao final do varrimento anódico de potencial, variando apenas o declive. Esta incorporação de massa está associada com a compensação de carga por parte dos contra-íões presentes no electrólito e com a dilatação da matriz polimérica resultando na incorporação de solvente e electrólito no eléctrodo modificado. No varrimento catódico observa-se uma inversão da tendência com a expulsão do solvente incorporado com a relaxação correspondente à redução do polímero ao voltar para o estado de oxidação inicial. A figura 3.3, à direita, mostra um voltamograma cíclico de um eléctrodo modificado com polianilina numa gama de potencial mais alargada, onde se pode observar a segunda transição de estado de oxidação do polímero (esmeraldina/ pernigranilina) que ocorre a 0,73 V *vs.* SCE no sentido anódico. Note-se que não existe o aparecimento de produtos de degradação (corresponderia a um processo a  $E \approx 0,5$  V *vs.* SCE), mas apenas contribuição de correntes capacitivas da dupla camada.

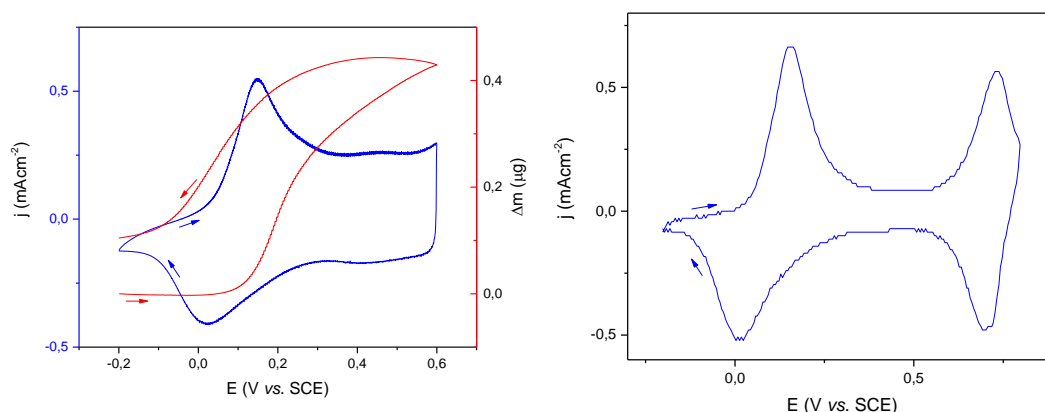


Figura 3.3 À esquerda a resposta electroquímica e variação de massa de um eléctrodo modificado (20 ciclos, 20 mV/s); à direita o voltamograma da PANi (40 ciclos, 20 mV/s) em 0,2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 20 mV/s.

Na figura 3.4 está representada a variação de potencial de circuito aberto de um filme de polianilina em 0,2M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O filme foi introduzido na solução no estado reduzido e pode verificar-se um rápido aumento do valor de potencial até aos 30 segundos após imersão, seguido de um aumento mais lento, com alteração de declive associada, entre os 30 e os 180 segundos, aproximadamente. Esta transição lenta está relacionada com a alteração de estado leucoesmeraldina/esmeraldina protonada, que, como referido, ocorre aos 0,15 V vs. SCE. Ao fim dos 180 segundos há novamente uma alteração de declive do OCP, que indica o início da transformação da esmeraldina protonada para pernigranilina. A transformação completa ocorre aos 950 segundos, quando o polímero adquire um patamar de potencial a 0,59 V vs. SCE. A partir desse ponto é possível acompanhar a desprotonação espontânea característica do polímero entre as formas esmeraldina protonada e pernigranilina.

Os eléctrodos modificados com polianilina foram caracterizados por microscopia óptica, *inset* da figura 3.4, observando-se uma superfície porosa e tridimensional de coloração verde. Sabe-se que por trabalhos anteriores este tipo de morfologia é indicada para promover a precipitação electroless e para a preservação do metal reduzido na matriz polimérica [23].

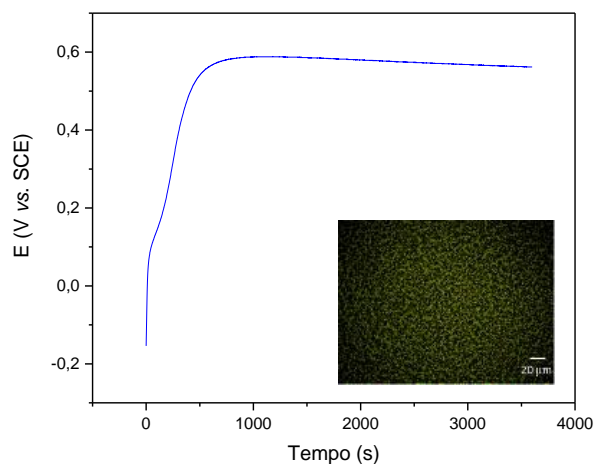


Figura 3.4 Variação do potencial de circuito aberto do eléctrodo modificado em 0,2 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *inset* micrografia de um eléctrodo modificado com PANi (40 ciclos, 20 mV/s)

Na figura 3.5 estão representados os espectros de DRIFT obtidos para o eléctrodo de platina que foi posteriormente modificado com PANi, o eléctrodo modificado com PANi e finalmente um espectro de infravermelhos obtido por M. Trchová e J. Stejskal [67] (os espectros estão *off-set* para clarificação). No trabalho da literatura é feito um estudo de espectroscopia de infravermelhos com nanotubos de polianilina preparados em vários meios, suportados em pastilhas de KBr. O espectro apresentado na figura 3.5 foi, de entre todos, o que se assemelhava mais aos discutidos no decorrer desta dissertação de

mestrado, uma vez que o polímero foi sintetizado em meio ácido, 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . De qualquer forma, verifica-se que não há alterações significativas entre os espectros reportados na literatura, independentemente das condições de síntese, e o escolhido para efeitos de comparação. Por fim, é importante comentar que o eléctrodo de platina não terá interferência na resposta espectroscópica da amostra, como se pode observar na figura 3.5.

O eléctrodo electroquimicamente modificado com polianilina (PAni na figura) tem cinco principais bandas de interesse a, aproximadamente, os mesmos números de onda que o espectro de referência, variando apenas a intensidade de banda, o que poderá ser atribuído à utilização de reflectância difusa no decorrer deste trabalho. A primeira banda a  $1590\text{ cm}^{-1}$  corresponde à deformação de alongamento no plano, característica da ligação  $\text{C}=\text{C}$  de compostos homocíclicos aromáticos [68]. Aos  $1500\text{ cm}^{-1}$  pode ser observada uma banda de intensidade relativamente forte que resulta da combinação de duas contribuições, o alongamento das ligações  $\text{C}=\text{C}$  da estrutura quinóide e benzoquinóide da PAni [69,70], que dá origem à maior parte da resposta da matriz polimérica a este número de onda, e uma contribuição mais discreta de deformações de alongamento dos grupos  $\text{C}=\text{N}$  do polímero. A banda ao número de onda  $1300\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração da ligação  $\text{C}-\text{N}$  [68]. O aparecimento das duas bandas agora mencionadas indica que o polímero não se encontra, pelo menos na sua totalidade, no estado de leucoesmeraldina, uma vez que neste estado não existem duplas ligação carbono-azoto. Sabe-se que, pela coloração azul do polímero, o mais provável será que esteja no seu último estado de oxidação, pernigranilina. Com efeito, quando comparado com espectros previamente reportados dos diferentes estados de oxidação da PAni, as bandas observadas e as não observadas remetem para o último estado de oxidação da polianilina [70]. No entanto, apesar do polímero apresentar coloração azul há o aparecimento das bandas a  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$ . Este aspecto, por si só, é indicativo que este tipo de matriz não é de fácil caracterização por técnicas espectroscópicas, uma vez que estas bandas são atribuídas a grupos  $\text{C}-\text{N}^+$  com dopagem do anião  $\text{HSO}_4^-$ , o que indica que apesar da maior parte da matriz polimérica estar no estado de pernigranilina há também uma contribuição estrutural de esmeraldina protonada [71]. Por fim a banda  $825\text{ cm}^{-1}$  advém da contribuição das ligações  $\text{C}-\text{H}$  nos anéis aromáticos fora do plano [72].

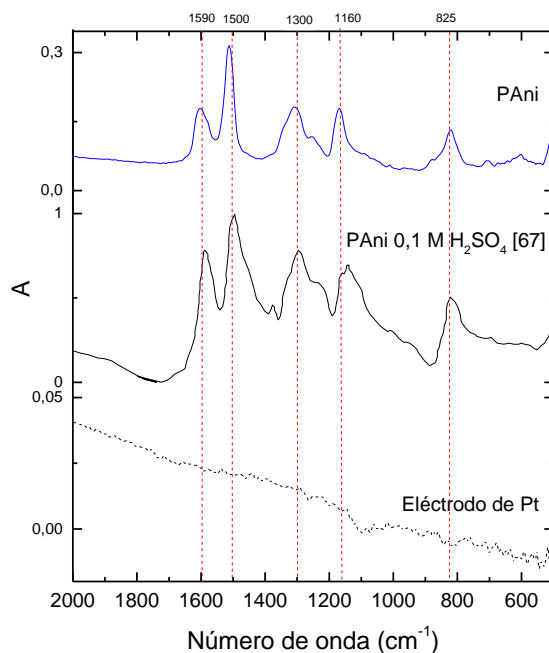


Figura 3.5 Espectro de Infravermelhos de PAni (40 ciclos, 20mV/s), PAni (nanotubos de PAni em 0,1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [67]) e eléctrodo de platina.

A análise de polímeros condutores por espectroscopia de infravermelhos pode ser desafiante, como mencionado acima, uma vez que a radiação incidente neste tipo de técnica interage com os modos

vibracionais do material e também com os transportadores de carga livres na sua estrutura electrónica. Estas interacções criam fenómenos de absorção de transportadores livres, excitação ao longo do *band gap*, transições de excitação ou até reflectância da radiação incidente por electrões livres na cadeia polimérica. Para estudos de estrutura molecular é aconselhável que o polímero esteja desprotonado (forma de pernigranilina) para que a resposta não seja influenciada pela interacção das espécies dopantes com a cadeia polimérica [67].

A atribuição das bandas de absorção quando a polianilina é irradiada com radiação UV-Vis é extraordinariamente complexa, uma vez que se trata de um material macroscópico com transportadores de carga livres. Como mencionado atrás, a técnica de DRS promove a excitação de electrões do estado fundamental para estado excitado; Assim, quando se trata de um polímero condutor, as transições geradas podem significar destabilização de carga não uniforme ao longo da cadeia polimérica. De notar ainda que os polímeros caracterizados por esta técnica que se encontram na literatura, são principalmente suspensões em solução de nanomateriais sintetizados por via química, o que altera, e muito, a estrutura e resposta do material polimérico.

Na figura 3.6 estão apresentados espectros de absorção, por DRS, da platina e da polianilina sintetizada neste trabalho, e comparados com os obtidos por Patcharin Mungkalodom *et. al.* [73] utilizando filmes com algumas semelhanças à polianilina, a poli(2,5-dimetiloxianilina) (PDMA). Esta comparação foi feita por a estrutura do PDMA se assemelhar muito à da polianilina, e por o espectro UV-Vis ter sido realizado a potenciais compatíveis com os observados no decurso deste trabalho experimental. Para além disso, também a posição dos grupos substituintes viabiliza a comparação desses resultados com os conseguidos durante este trabalho.

O eléctrodo modificado com polianilina (PAni na figura) tem cinco principais pontos de interesse. O primeiro, a 215 nm de comprimento de onda corresponde à contribuição da anilina ainda presente na matriz polimérica. Esta banda de absorção resulta da transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos electrões presentes no anel benzílico; Para além disso, por estar em meio relativamente ácido, há um desvio para menores comprimentos de onda devido à formação do catião anilinium que implica a perda do par de electrões desemparelhados o que leva à aproximação ao comportamento do benzeno [74]. A 255nm há um ombro discreto que remete para a presença de uma pequena concentração de produtos de degradação bem como aos 315nm, já que ambas as bandas podem ser atribuídas às bandas de maior intensidade de benzo e hidroquinonas [75,76]. A quarta banda significativa para a caracterização da PAni está localizada aos 400nm de comprimento de onda, esta é então a primeira banda característica do polímero. A absorção é devido à transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  na cadeia benzénica da matriz polimérica [77], este pico está também associado à estrutura de leucoesmeraldina da PAni (PDMA a 0,3V) [73]. A banda seguinte correspondente a 485nm está associada às transições da banda polarónica  $\rightarrow \pi^*$  [77], que está associada à forma condutora da polianilina, esmeraldina protonada (PDMA a 0,5V) [73]. Foi também observado por Mungkalodom *et. al.* que as alterações de estado de oxidação do polímero são facilmente acompanhadas pela alteração de intensidade das duas bandas agora mencionadas, e uma banda a 680nm, que não foi observada no eléctrodo modificado, que corresponde à excitação da estrutura quinóide característica da forma de pernigranilina [73,78]. Por fim aos 790nm observa-se um ombro de pequena intensidade que corresponde a uma contribuição do eléctrodo de platina.

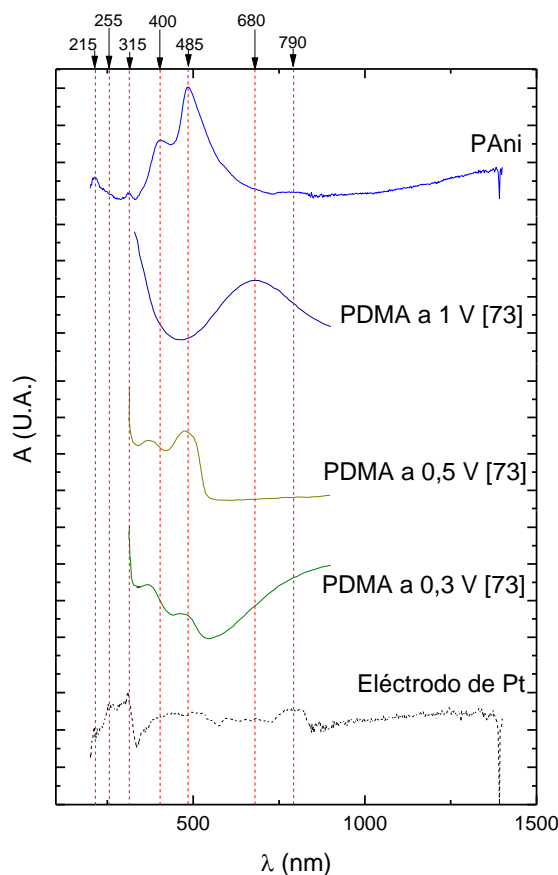


Figura 3.6 Espectro de absorção de UV-Vis da PANi (40 ciclos, 20mV/s), PDMA (a 0,3V; 0,5V e 1V [73]) e eléctrodo de platina.

A resposta espectroscópica apresentada na figura 3.6 foi constante para todos os polímeros sintetizados no decurso deste trabalho de mestrado, pelo que umas das grandes preocupações foi precisamente a quantidade de produtos de degradação. Os produtos de degradação da PANi, benzo e hidroquinonas são moléculas discretas com bandas de absorção principalmente entre os 200 e 350nm. Assim foi uma dificuldade acrescida encontrar espectros de comparação já que normalmente os artigos que analisam a PANi reportam espectros entre os 300 e 900nm. É ainda de salientar que os polímeros apresentados nesses artigos, regra geral, não estão no seu estado mais puro já que normalmente a via química de síntese é utilizada.

Devido às dificuldades atrás mencionadas, os eléctrodos modificados foram também caracterizados por XPS, figura 3.7. Nesta figura estão analisados os três elementos de principal interesse na caracterização da polianilina, nomeadamente o carbono 1s, azoto 1s e finalmente o oxigénio 1s. Os espectros apresentados foram corrigidos para valor de C 1s a 285 eV. Previamente a ser analisado o eléctrodo modificado foi reduzido durante 3 minutos e guardado em atmosfera de azoto para garantir o bom estado da amostra aquando da sua análise. Sabendo isto e tendo confiança no estado de oxidação inicial da amostra, verifica-se novamente que num eléctrodo modificado deste tipo é altamente improvável a manutenção uniforme de estado de oxidação em toda a estrutura polimérica. No entanto mantendo os cuidados de preparação iguais para todas as amostras, a quantidade de cada estrutura da PANi será equivalente nos vários polímeros sintetizados.

Avaliando os espectros de XPS apresentados na figura 3.7 verifica-se a possível contribuição de cinco estruturas orgânicas, nomeadamente leucoesmeraldina, esmeraldina protonada, pernigranilina e finalmente quinonas, BQ e HQ. Como visto anteriormente a leucoesmeraldina é caracterizada por uma estrutura benzénica com átomos de azoto entre si, o que se pode verificar pelo aparecimento de picos

intensos de C1s, 285 eV das ligações C-C/C-H e N1s, 399 eV -NH-, o que vai de encontro com o observado por DRIFT e DRS. A seguinte contribuição é então da estrutura benzénica e quinóide com uma forte destabilização de carga, esmeraldina protonada, sendo os picos mais característicos a contribuição de C1s das ligações C-N; C=N a 287 e 286 eV, respectivamente e ainda N1s N<sup>+</sup> e -N= a 401 e 398 eV. No que toca à terceira e última forma da PANi não há certezas absolutas de que essa estrutura quinóide gera alguma contribuição uma vez que quer a esmeraldina protonada, quer a pernigranilina, podem ser responsáveis pela contribuição da estrutura quinóide e de íão azoto. Podemos apenas empiricamente saber que por a amostra ter sido inserida na câmara de vácuo com coloração verde, que a primeira será a mais provável. Ainda é de notar a contribuição de uma pequena quantidade (tabela 3.1) de benzo e hidroquinonas provavelmente aprisionadas na matriz polimérica durante a polimerização, sendo esta contribuição claramente revelada pelo espectro O1s a 531 eV.

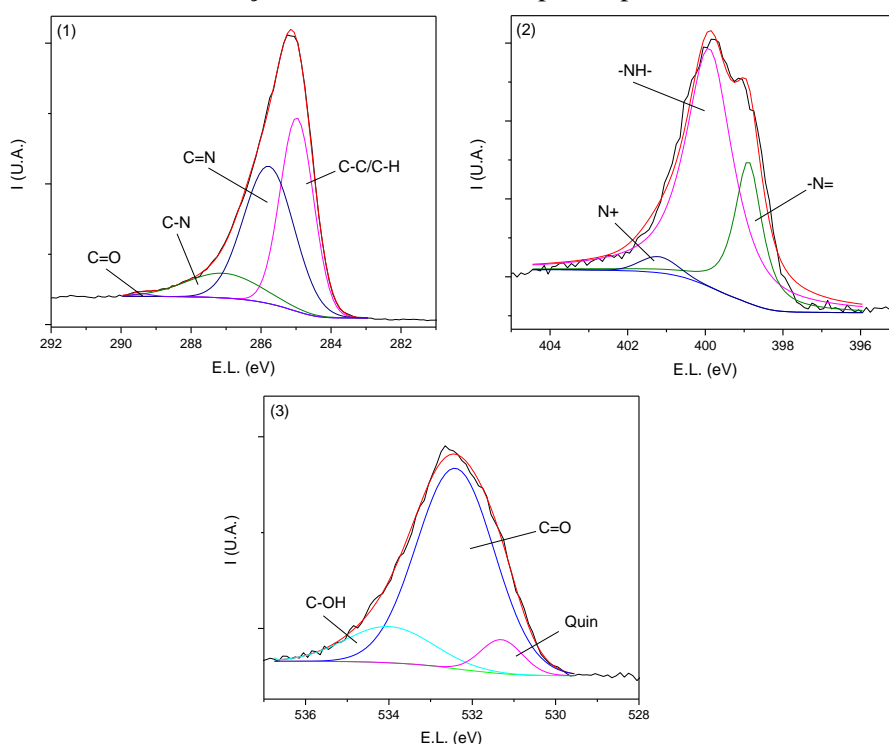


Figura 3.7 Espectro XPS de alta resolução de (1) C1s<sup>[79]</sup>, (2) N1s<sup>[80]</sup> e (3) O1s<sup>[81]</sup> do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20mV/s).

Tabela 3.1 Composições elementares por XPS da PANi

	Composição elementar (%)			Pico C1s deconvolução				Pico N1s deconvolução			Pico O1s deconvolução		
	C1s	N1s	O1s	C=O	C-N	C=N	C-C /C-H	N <sup>+</sup>	-N-	-N=	C-OH	C=O	Quin
<b>PAni</b>	65,6	13,5	20,9	39,3	43,6	11,4	39,3	3,2	58,0	16,9	15,6	75,1	5,6

Após extensivamente caracterizados os eléctrodos modificados de PANi mostraram-se reprodutíveis em relação às condições de polimerização e procedimento aplicado para manutenção da amostra. É ainda possível verificar que a estrutura porosa da matriz polimérica leva à oclusão de moléculas de produtos de degradação indesejáveis que, apesar de discretos, são passíveis de identificação pelas técnicas electroquímicas e espectroscópicas utilizadas.

Para compreender o comportamento da polianilina a vários valores de pH foi construído um diagrama tipo Pourbaix na tentativa de elucidar os estados de oxidação bem como o comportamento das espécies BQ e HQ na matriz polimérica. Até à data, houve relatos da relação entre o mecanismo de protonação e desprotonação e os estados de oxidação da PANi<sup>[82-85]</sup>. Visto que ambos factores influenciam

fortemente a precipitação electroless, na medida em que alteram a condutividade do polímero, é da maior importância a confirmação e compreensão do fenómeno. Neste trabalho, o comportamento voltamétrico da PANi foi estudado em soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  de força iónica constante. Não foram investigados pH mais elevados que 3 uma vez que a partir desse valor os polímeros ficam electroinactivos <sup>[84]</sup>. Com estes requisitos por base filmes de PANi foram caracterizados electroquimicamente, estando representados na figura 3.8 os voltamogramas cíclicos registados a três valores de pH diferentes, a título de exemplo. Note-se a tendência de variação significativa do valor de potencial da segunda oxidação da polianilina, que se desloca para potenciais mais negativos, de 0,76 a 0,5 V vs. SCE com o aumento de pH, enquanto que o potencial de oxidação da primeira conversão sofre uma variação para valores mais positivos, de 0,14 a 0,23 V vs. SCE. No que toca ao equilíbrio BQ e HQ verifica-se que há uma maior contribuição destes produtos, a valores de pH superiores a 1, o que leva a crer que durante o varrimento de potencial a pH elevados há uma degradação severa do polímero.

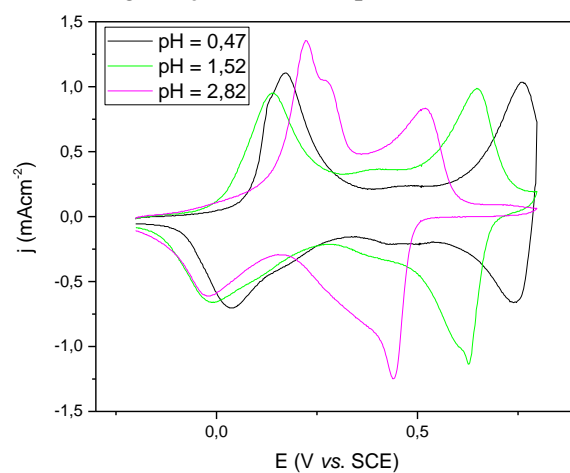


Figura 3.8 Voltamogramas de eléctrodos modificados a pH 0,47 (1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); 1,52 (0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); 2,82 (0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) todos a 20mV/s.

Com os valores adquiridos por voltametria cíclica, os potenciais formais das transições de interesse da PANi foram postos em forma de diagrama de Pourbaix para melhor clarificação da dependência de electroactividade com a variação de pH, figura 3.9, à esquerda. O diagrama está feito com o esquema de variação de cores do polímero e à direita (figura 3.9), também com a variação de cores está representado um voltamograma com uma grande contribuição de produtos de degradação, de forma a facilitar a localização das mesmas na janela de potencial. Que haja conhecimento foi a primeira vez que um diagrama potencial/pH de PANi foi construído experimentalmente. O traçar das linhas de potencial formal calculados facilita a compreensão da noção de potencial de redução, protonação e desprotonação espontânea para o fenómeno precipitação electroless, como será discutido adiante.



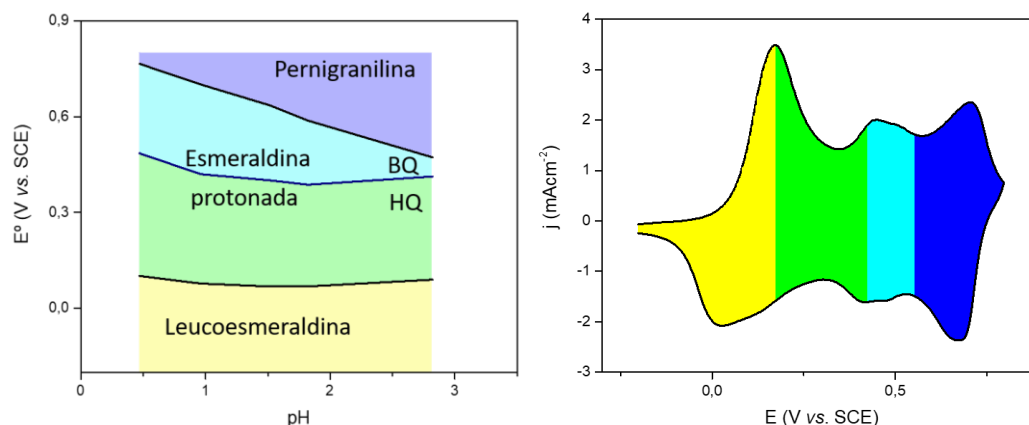


Figura 3.9 À esquerda diagrama do tipo Pourbaix para a polianilina, à direita voltamograma característico da PANi com produtos de degradação.

### 3.3. Precipitação electroless promovida por polianilina

Até à data a precipitação electroless foi atribuída à transição de grau de protonação e de estado de oxidação entre as formas de esmeraldina protonada e pernigranilina <sup>[23,42-48]</sup>. O factor determinante para a selecção do ião metálico é que o seu potencial de redução seja obrigatoriamente concomitante com a janela de potencial da transição destes dois estados de oxidação da PANi. O que está bem estabelecido é que este processo de recuperação de metais é exclusivamente dependente dos potenciais envolvidos. Por essa razão neste trabalho achou-se pertinente a deconvolução destas observações em forma de diagrama potencial/pH, figura 3.10. Observa-se na figura os potenciais formais da PANi e HQ/BQ, já discriminados na figura 3.9, estando ainda representados os potenciais calculados a partir da equação de Nernst para soluções de concentração de ião metálico de 1mM. Note-se que para além dos já discutidos metais nobres, está também representado o mercúrio que, aquando da pesquisa, se notou que poderia também ser reduzido espontaneamente pela polianilina <sup>[86, 87]</sup>. Com a discriminação dos valores de potencial, pode ser observado que para a redução de metais com potenciais de redução pouco elevados, a transição esmeraldina protonada/pernigranilina não poderá ser responsável pela doação de electrões. Começando por potenciais mais baixos temos o cobre, que já tinha sido previamente provado que a PANi era incapaz de o reduzir espontaneamente, uma vez que tem um potencial de redução inferior ao das transições de estado de oxidação da polianilina <sup>[23]</sup>. A potenciais mais elevados tem-se a prata e, para que este ião metálico possa ser reduzido terá que ocorrer uma transição entre a E e L, uma vez que esta é a única transição que promove um sobrepotencial necessário para a redução do ião, ao valor de pH em estudo (pH≈1). Seguidamente tem-se o mercúrio que dá azo a noções interessantes de contribuição dos produtos de degradação para que o sobrepotencial seja indicado para a sua redução, uma vez que esta acima de duas transformações a BQ/HQ e E/L. Em último, o ouro, será o único metal com potencial necessário para que a teoria inicial da precipitação electroless seja aplicada uma vez que está acima de todos os potenciais formais considerados. Com isto em mente é de grande importância continuar um estudo metódico de forma a esclarecer estas novas evidências postas agora a descoberto, sendo este o grande objectivo desta dissertação de mestrado.

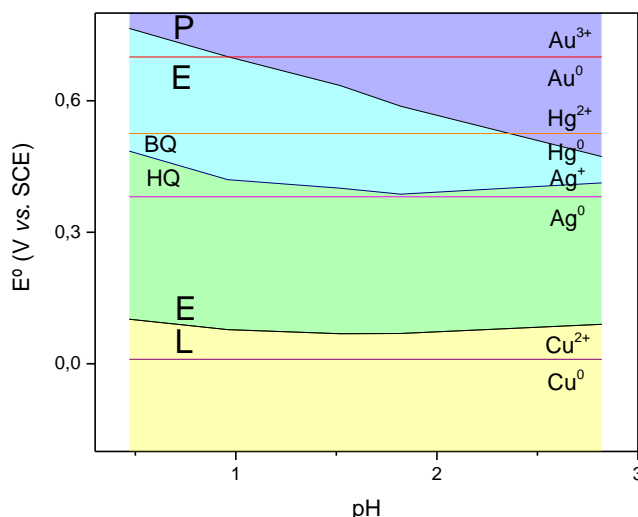


Figura 3.10 Diagrama tipo Pourbaix da PANi com consideração dos potenciais de redução a 1mM de solução de  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em meio ácido.

### 3.3.1. Precipitação electroless de prata

Por já ter sido extensivamente estudada [23], a precipitação electroless de prata foi utilizada como modelo para a análise de informações de alterações estruturais e quantitativas da precipitação electroless em polianilina. Na figura 3.11 está representada a variação de massa durante o varrimento de potencial do eléctrodo modificado, antes (a azul) e depois (a vermelho) de ser exposto durante uma hora a prata. No *inset* com as mesmas cores estão representados os voltamogramas registados em simultâneo com a aquisição dos dados microgravimétricos.

Pode verificar-se o aparecimento do primeiro pico de oxidação da PANi aos 0,15 V vs. SCE. Quando considerado o polímero com prata na sua matriz, é possível distinguir com facilidade a presença do metal uma vez que a sua incorporação não altera a electroactividade da polianilina e dá origem, no varrimento anódico, a um pico de oxidação aos 0,43 V vs. SCE. Como observado anteriormente, à oxidação do polímero está associada uma incorporação de solvente que resulta numa variação de massa que tem um declive aproximadamente constante até terminar o pico de oxidação, e que continua a aumentar até ao final do varrimento anódico. No que toca à variação de massa com a presença de prata verifica-se que já não há uma reposta correspondente à incorporação contante de solvente e electrólito na matriz polimérica, mas sim uma perda de massa significativa com início aos 0,3 V vs. SCE. A este valor de potencial é possível observar uma alteração de declive do aumento de massa (incorporação de electrólito) seguido de uma queda abrupta da mesma. A queda abrupta de massa corresponde à oxidação total da prata metálica incorporada na matriz polimérica, difundindo os iões para o seio da solução. Esta variação de massa possibilitou a avaliação da massa real que sai do eléctrodo modificado *versus* a carga do pico de oxidação da prata, uma vez que há uma relação entre a carga gerada pela oxidação ou redução ( $Q$ ) de uma espécie com  $n$  electrões transferidos e o chamado recobrimento ( $\Gamma$ ) do eléctrodo em  $\text{mol cm}^{-2}$ , como descrito na equação 3.1.

$$Q = n F A \Gamma \quad \text{Equação 3.1}$$

Em que  $F$  é a constante de Faraday e  $A$  a área do eléctrodo.

Com o cálculo efectuado verificou-se que pela integração do pico de intensidade de corrente há  $7,20 \times 10^{-9}$  mol de prata a ser oxidada e pela variação de massa há  $8,37 \times 10^{-9}$  mol de iões prata a difundirem para fora da matriz polimérica. O método de cálculo de massa por integração tem por isso 8,75% de incerteza e deu origem a 0,82  $\mu\text{g}$  de prata reduzida por precipitação electroless. Sendo a diferença de massa medida por EQCM 0,90  $\mu\text{g}$ , leva a crer que o método de integração é adequado ao cálculo para quantificar o metal reduzido na superfície do polímero, tendo uma incerteza inferior a 10%.

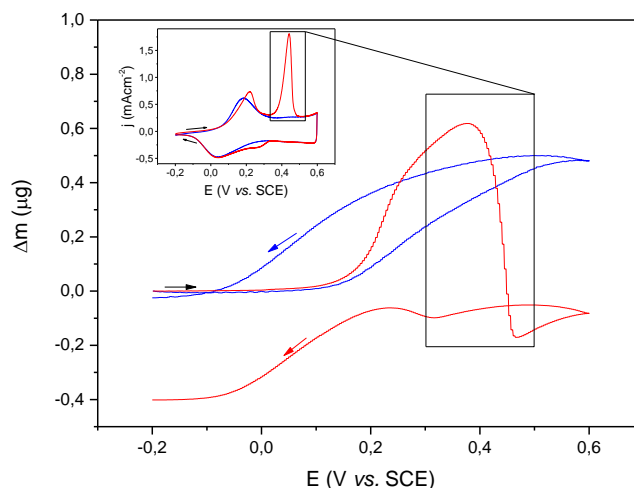


Figura 3.11 Variação de massa medida por EQCM de, a azul, eléctrodo modificado com PANi (20 ciclos, 20mV/s), a vermelho eléctrodo modificado após uma hora de exposição a 1mM de  $\text{Ag}^+$ , *inset* voltamogramas simultaneamente registados.

Sabendo agora que o método de integração do pico de electrodisolução da prata é um método preciso para a quantificação das partículas aprisionadas na matriz polimérica, foi desenvolvida uma curva de quantificação de massa *versus* tempo de imersão do eléctrodo modificado, representada na figura 3.12, à esquerda. A avaliação da quantidade de metal reduzido conjuntamente com a variação de potencial de circuito aberto, é bastante informativa sobre o processo de redução espontânea. Observa-se que aquando da imersão do polímero no estado reduzido na solução contendo prata há um aumento repentino de valor de potencial até à sua estabilização no valor de 0,37 V vs. SCE aos, aproximadamente, 500 segundos. Associado ao aumento de valor de potencial esta um aumento de prata na matriz polimérica, o que indica que há uma contribuição de arrastamento galvânico no princípio no processo. No entanto note-se que há um aumento contínuo e considerável de prata reduzida mesmo a partir da estabilização de potencial, o que indica que o processo de precipitação electroless é inequivocamente o grande responsável pelo acumular de massa e redução de iões prata. Pode ainda fazer-se o reparo de que a partir dos 900 segundo o processo atinge um patamar a partir do qual a quantidade de prata passível de ser reduzida abrandar, podendo até mesmo haver um limite temporal para a precipitação electroless. Contudo, sabe-se que não é o caso, uma vez que a prata contabilizada por este método é apenas a que se encontra incorporada na matriz polimérica e, de acordo com observações prévias, parte do metal pode não ficar ocluído no polímero, figura 3.12 à direita. Com efeito, para elevados tempos de exposição ao ião metálico, foi possível aferir que toda a prata é reduzida, mas as partículas de prata aumentam de tamanho caindo posteriormente no fundo do vaso reaccional. É assim possível afirmar que enquanto houver iões metálicos passíveis de serem reduzidos e material electroactivo para promover a redução espontânea de iões metálicos o processo tem continuidade.

Estas observações deixam também estabelecer, de forma irrefutável, que a precipitação electroless é um processo independente e distinto da deposição electroless. É também de referir que o potencial de equilíbrio que o polímero adquire é o correspondente ao potencial de redução da prata calculado previamente (figura 3.10). Esta observações indicam que a natureza do processo de precipitação electroless promovida pela polianilina depende do metal a que esta é exposta. Com efeito, no caso da precipitação electroless da prata, em momento algum o polímero atingiu o potencial de circuito aberto suficientemente elevado para estar na sua forma mais oxidada, pernigranilina.

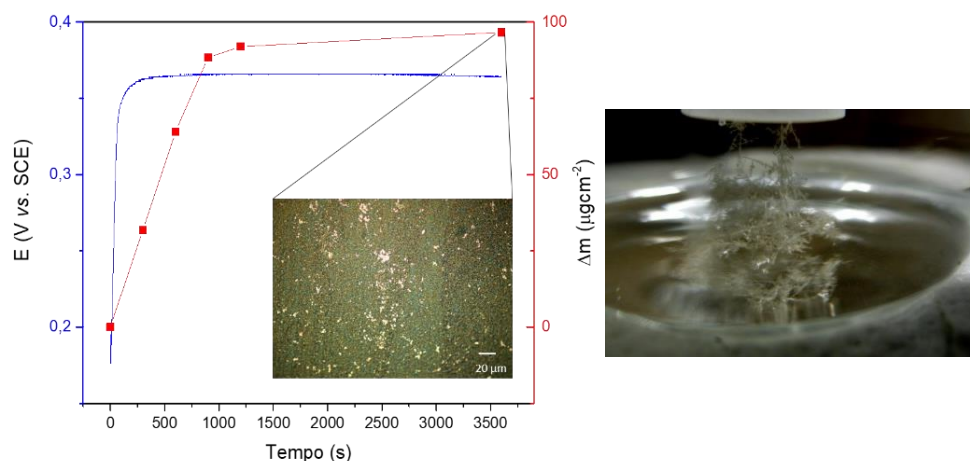


Figura 3.12 À esquerda, variação do potencial de circuito aberto (azul) e da massa (vermelho) em função do tempo, *inset* micrografia do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20 mV/s) exposto a 1 mM de  $\text{Ag}^+$  ao final de 1 hora; à direita fotografia de dendrites formadas no exterior da matriz polimérica ao final de 48 horas de exposição a 1 mM de  $\text{Ag}^+$  [23].

### 3.3.2. Precipitação electroless de mercúrio

Como mostra a Figura 3.10, o mercúrio tem um potencial de redução muito próximo do da prata, e na figura 3.13 à esquerda, é possível verificar que quando efectuado um varrimento de potencial num eléctrodo modificado após ter sido exposto a uma solução de 1 mM de  $\text{Hg}^{2+}$  durante uma hora, há, à semelhança dos demais, o aparecimento de um pico de oxidação a valores de potencial que não altera a electroactividade da polianilina. A presença de mercúrio incorporado na matriz polimérica, no seu estado reduzido, pode ser então comprovada pelo pico de oxidação a 0,48 V vs. SCE. Por apresentar um comportamento semelhante ao da prata foi calculada a quantidade de mercúrio reduzida durante uma hora utilizando o método previamente validado para a prata. O cálculo determinou que o pico de oxidação representado na figura 3.13 corresponde à oxidação de  $579,52 \mu\text{gcm}^{-2}$  de mercúrio. À direita, na figura 3.13 está representada a variação de potencial de circuito aberto do eléctrodo modificado exposto a 1 mM de  $\text{Hg}^{2+}$ . No *inset* da figura pode ver-se o aspecto da polianilina com mercúrio na sua superfície, observado por microscopia óptica, o mercúrio dispersa-se em pequenas partículas de dimensão uniforme. Quando exposta a este ião metálico a polianilina (inicialmente no estado reduzido) sofre um aumento imediato de potencial até aos 0,42 V vs. SCE, valor de equilíbrio para este par. A estabilização de potencial de circuito aberto é muito mais rápida neste sistema que no discutido anteriormente, com a estabilização do potencial ao fim de 72 segundos. Ao estabilizar nos 0,42 V vs. SCE a polianilina adquire o potencial indicado para que a transição de BQ/HQ ocorra durante a precipitação electroless, o que vai de encontro ao observado no diagrama e à premissa de que o processo depende fortemente do potencial e consequentemente metal escolhido.

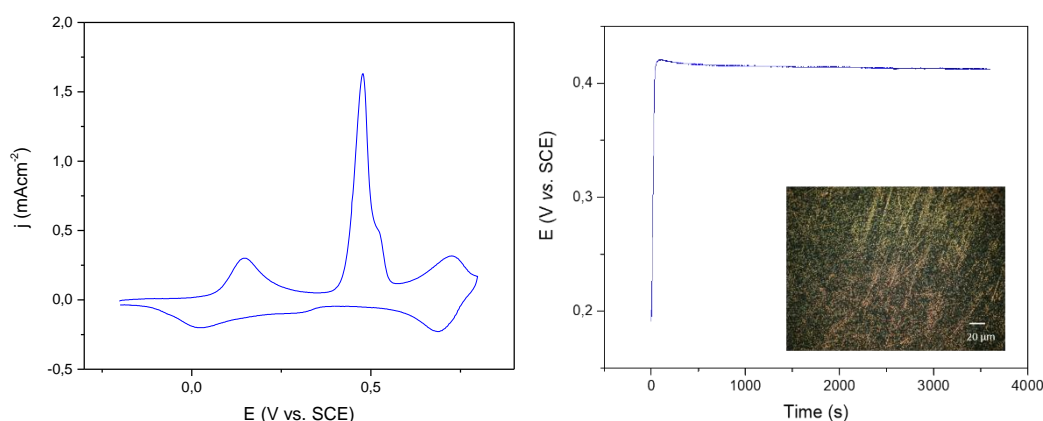


Figura 3.13 À esquerda, caracterização por CV de eléctrodo modificado com PANi (40 ciclos, 20mV/s), após uma hora de exposição a 1mM de  $\text{Hg}^{2+}$ , à direita, variação do potencial de circuito aberto em função do tempo, *inset* micrografia do eléctrodo modificado (40 ciclos, 20mV/s) exposto a 1mM de  $\text{Hg}^{2+}$  ao final de 1 hora.

A quantidade de mercúrio reduzida justifica estudos mais aprofundados do que foi possível realizar durante este trabalho. Uma vez que quando se trata de mercúrio elementar há que tomar exigentes medidas de segurança e ainda há o risco de envenenamento do eléctrodo de trabalho, uma vez que o mercúrio forma uma amálgama com a platina. De qualquer forma é a primeira vez que a precipitação electroless do mercúrio pela polianilina é aplicada de forma a descontaminação de efluentes o que poderá ser uma aplicação muito interessante para combater este poderoso tóxico.

### 3.3.3. Precipitação electroless de ouro

Neste conjunto de metais estudados o ouro é o que apresenta o potencial de redução mais elevado. Isso significa que quando o eléctrodo modificado é caracterizado na janela de potencial habitual para a polianilina não é possível verificar a presença de ouro metálico na matriz polimérica. Atendendo a este aspecto, estão apresentados na figura 3.14 dois voltamogramas numa janela de potencial muito abrangente e suficiente ampla para aferir a presença ou não de ouro. No entanto devido à complexidade da resposta electroquímica envolvida é importante a discriminação pico a pico para melhor compreensão do que se passa nesta caracterização. No *inset* da figura está representada a resposta electroquímica de um eléctrodo de platina modificado com polianilina. No varrimento anódico há um primeiro pico a 0,15 V vs. SCE correspondente à primeira oxidação da PANi; Seguidamente observa-se um pico aos 0,75 V vs. SCE, tratando-se da segunda oxidação do polímero. Aos 0,9 V vs. SCE tem lugar o início da formação de óxidos de platina, um processo inerente do material de eléctrodo, sendo que após a inversão do sentido de varrimento de potencial se observa um pico intenso de redução a 0,6 V vs. SCE, que corresponde à redução dos óxidos recentemente formados na superfície do eléctrodo. Ao valor de potencial 0,3 V vs. SCE observa-se a redução dos produtos de degradação resultantes da aplicação de um valor de potencial muito elevado ao polímero, havendo por fim um ligeiro ombro que corresponde à redução ao estado de leucoesmeraldina do pouco material electroactivo que resta no eléctrodo modificado; Possivelmente haverá também alguma contribuição da adsorção de hidrogénio na platina, que ocorre a esses valores de potencial de eléctrodo em ácido sulfúrico. Por seu lado, avaliando o voltamograma do eléctrodo modificado com ouro na sua matriz, podem distinguir-se dois novos picos, a 0,48 V vs. SCE no varrimento anódico e a 0,9 V vs. SCE no varrimento catódico. O primeiro corresponde à oxidação dos produtos de degradação recentemente formados da PANi, uma vez que só se verifica este processo no segundo ciclo de varrimento de potencial. O segundo corresponde à redução de óxido de ouro. A oxidação a óxido de ouro não é possível ser verificada uma vez que ocorre na mesma gama de potencial que a formação de óxido de platina, não sendo por isso possível distinguir os dois no varrimento anódico. Com a técnica de voltametria cíclica é possível verificar a presença de ouro incorporado na matriz polimérica.

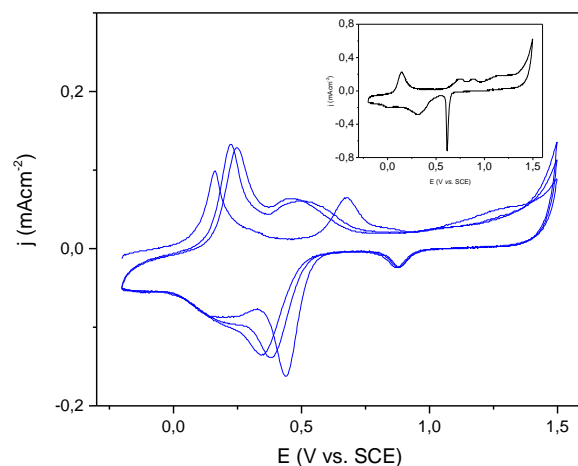


Figura 3.14 Resposta electroquímica da PANi (20 ciclos, 20 mV/s) após exposição de 1 hora a uma solução de 1 mM de  $\text{Au}^{3+}$ , *inset* PANi (20 ciclos, 20 mV/s) em solução de 0,2 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

À semelhança do que foi realizado para a prata, a precipitação electroless também foi caracterizada em variação de massa e de potencial de circuito aberto, figura 3.15. Para a realização do ensaio foi acoplado ao sistema de EQCM um segundo potenciostato com registador para que fosse possível acompanhar o potencial de circuito aberto ao logo da precipitação. Para que fosse possível este controlo foi aplicado um potencial constante de -0,2 V vs. SCE para que o polímero estabilizasse, de seguida foi injectada a solução que continha o ácido cloroáurico e medidos a variação de massa e de potencial durante 1500 segundos.

Verificou-se que o potencial varia de forma semelhante à previamente observada com os outros metais, consistindo num aumento abrupto seguido de estabilização aos 0,88 V vs. SCE. No que concerne ao ouro, o potencial demora mais tempo a estabilizar que os dois anteriormente discutidos, estabilizando apenas ao fim de cerca de 1000 segundos. A variação de massa indica que há uma contribuição de deslocamento galvânico no princípio do processo, mas, no entanto, após atingir o patamar de estabilização de potencial a acumulação de massa continua. A presença de ouro metálico foi também verificada por microscopia óptica, apresentada no *inset* da figura.

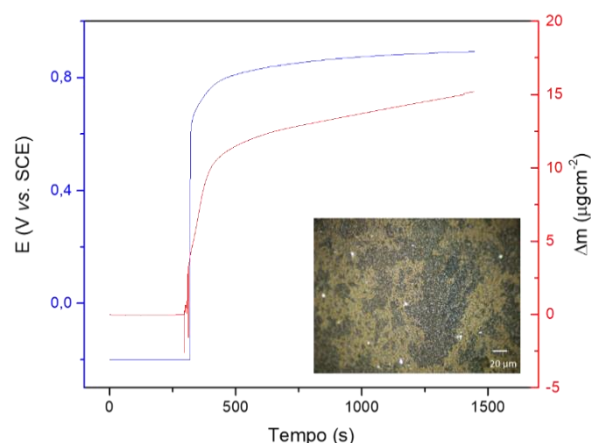


Figura 3.15 Variação do potencial de circuito aberto (azul) e da massa (vermelho) em função do tempo por EQCM, *inset* micrografia do eléctrodo modificado (20 ciclos, 20 mV/s) exposta a 1 mM de  $\text{Au}^{3+}$  ao final de 1 hora de imersão.

Quando se trata da precipitação electroless do ouro o potencial que é atingido pelo eléctrodo modificado é muito elevado o que indica que todas as estruturas associadas à polianilina vão contribuir para a redução espontânea do ião metálico. Isso leva a que, quando terminada a exposição ao ião metálico, a polianilina tenha uma resposta electroquímica diferente da inicial, figura 3.16. O voltamograma cíclico mostra o aparecimento do pico intermédio, a cerca de 0,5 V vs. SCE,



correspondente aos produtos de degradação característicos benzo e hidroquinona da polianilina que, pela forma do pico, aparentam estar adsorvidos na matriz polimérica.

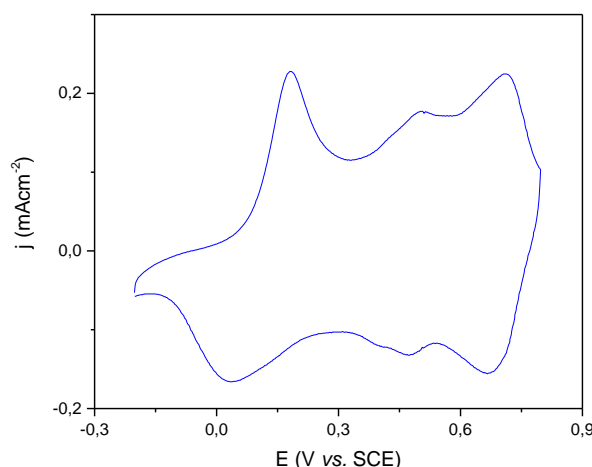


Figura 3.16 Caracterização por CV de eléctrodo modificado com PANi (20 ciclos, 20mV/s), após uma hora de exposição a 1mM de  $\text{Au}^{3+}$ .

Esta informação, juntamente com as observações da reutilização da PANi para recuperação de prata feita em estudos prévios <sup>[23]</sup> leva à consideração de que o mecanismo da precipitação electroless não deverá ser exclusivamente iniciado pela transição E/P. Tais observações servem de confirmação em como o diagrama do tipo Pourbaix apresentado é adequado para descrever o processo em causa, indiciando que para o mercúrio e prata poderá haver também uma degradação semelhante, sendo esta degradação o custo para o polímero da precipitação electroless.

### 3.4. Degradação da polianilina

Até à data a degradação da polianilina está explicitada como uma reacção de hidrólise no carbono do anel aromático com ligação a um átomo de azoto. Está também estabelecido que esta degradação ocorre quando a estrutura da PANi está sob a forma quinóide originando então moléculas de *p*-hidroquinonas e *p*-benzoquinonas que devido ao equilíbrio reactivo e de potencial vão transitando entre si consoante o potencial aplicado e meio ácido disponível. Na tentativa de melhor discriminar este mecanismo foram realizados estudos de degradação do polímero por varrimentos sucessiva de potencial.

Na figura 3.17 estão representados os voltamogramas de degradação da polianilina. No primeiro ciclo de resposta voltamétrica pode notar-se que o polímero sintetizado não tem na sua matriz produtos de degradação pela ausência do pico do intermédio, a 0,4V vs. SCE. A resposta electroquímica é também caracterizada por picos intensos e bem definidos a potenciais característicos da oxidação da polianilina. A partir do vigésimo ciclo começam a notar-se alterações significativas em relação ao primeiro, que indicam então o início de alterações estruturais devido à reacção de hidrólise inerente à degradação da PANi. Os sinais do início de perda de material electroactivo polimérico são evidentes com o aparecimento do pico intermédio a 0,4V vs. SCE caracterizado por intensidades de corrente iguais na oxidação e redução da reacção HQ/BQ e BQ/HQ respectivamente, bem como por potenciais de pico iguais, o que leva a crer que há uma adsorção deste material na matriz polimérica. Ainda mais, neste ciclo de varrimento de potencial, verifica-se um desvio dos valores dos potenciais de picos anódicos e catódicos: a transição de L/E para potenciais mais positivos e a E/P para potenciais de eléctrodo mais negativos (varrimento de potencial no sentido anódico). Estas observações indicam que há uma alteração na estrutura polimérica, que até à data, nunca foi discutida. Nos varrimentos seguintes observa-se uma fusão progressiva do pico de oxidação originalmente a 0,7 V vs. SCE (e do seu processo catódico correspondente) com a cada vez mais evidente banda de produtos de degradação no eléctrodo

modificado. Ao centésimo ciclo apenas se observa um processo electroquímico que corresponde àquele associado à presença de estruturas orgânicas de *p*-hidroquinonas e *p*-benzoquinonas.

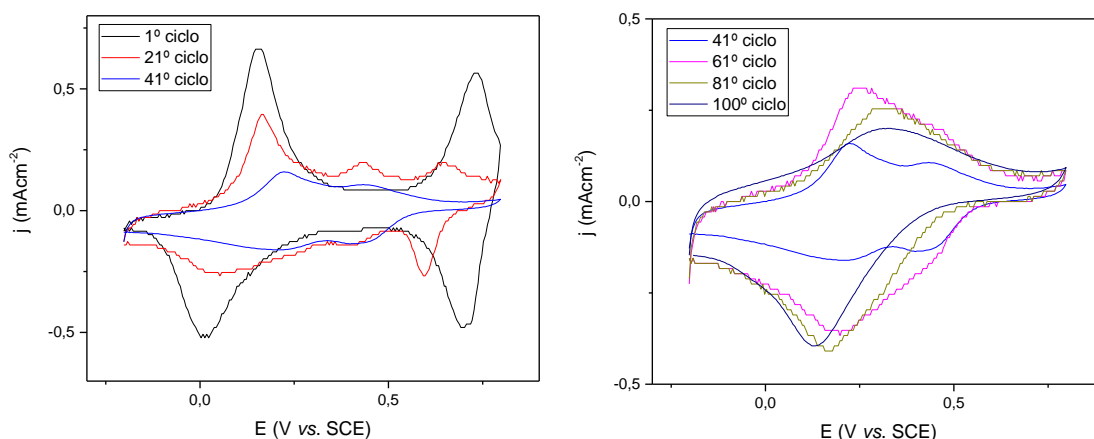


Figura 3.17 Comportamento electroquímico de um polímero de 40 ciclos ao longo de 100 ciclos de varrimento de potencial em 0,2M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $v = 20 \text{ mV/s}$ ).

Pela indicação de que poderão existir mais estruturas envolvidas do que o inicialmente descrito [35-41] foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural para que as alterações envolvidas fossem mais evidentes e esclarecedoras. Começado pela espectroscopia de infravermelhos, figura 3.18, verifica-se que as bandas características de um filme totalmente degradado, após terem sido aplicados 0,9 V vs. SCE durante 5 minutos, não sofrem alterações. Isto vai de encontro com o previamente observado de que as moléculas em questão são discretas no que respeita à sua distinção por métodos espectroscópicos. Acresce ainda que as bandas características das benzo e hidroquinonas são coincidentes com as das PANi, sendo espectável o aparecimento de bandas intensas aos  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , características de estruturas quinóides [68] que, como observado anteriormente, também são observadas recorrentemente em espectros de PANi. Outra banda espectável deste tipo de compostos seria a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , uma banda característica de cetonas [68] mas, como se pode verificar, esta banda não aparece no espectro obtido, provavelmente por ter sido utilizada reflectância difusa para estudar a amostra que, aliada com a natureza discreta das quinonas em causa, levam à difícil distinção da contribuição de tais moléculas. Conclui-se, portanto, que o DRIFT não é adequado para o estudo que era pretendido, pelo que foi descartado.

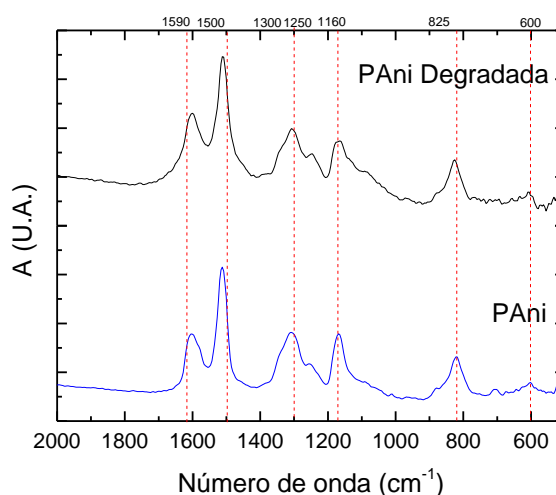


Figura 3.18 Espectro de Infravermelhos de PANi e PANi degradada (40 ciclos, 20 mV/s).

Os eléctrodos modificados sujeitos à degradação por polarização sucessiva foram caracterizados por goniometria de ângulos de contacto, figura 3.19. Esta técnica foi escolhida na esperança de acompanhar alterações de hidrofobicidade do polímero com a substituição das cadeias azotadas por cadeias com



oxigénios que eventualmente tornam o polímero mais hidrofílico. Pela apreciação dos resultados obtidos pode verificar-se que não há nenhuma tendência de variação ao contrário do que seria espectável. A falta de consistência de ângulos de contacto medidos pode dever-se à dificuldade de manutenção de estado de oxidação uniforme do polímero, como foi discutido anteriormente. Apesar dos pontos representados no gráfico terem sido o resultado da média aritmética dos ângulos medidos em três pontos diferentes do eléctrodo modificado, não foi o suficiente para ultrapassar esse problema. Uma das soluções para que esta técnica seja futuramente utilizada com o mesmo objectivo seria acoplar o goniómetro a um potencióstato de forma a garantir a uniformidade da amostra. Com isso seria de esperar a observação de uma tendência para que o filme seja mais higroscópico.

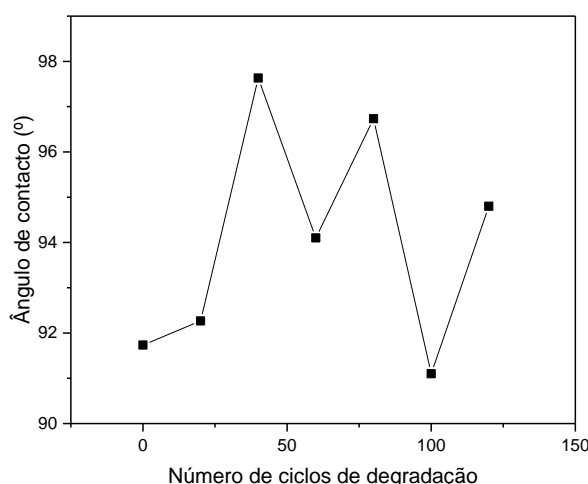


Figura 3.19 Ângulos de contacto medidos por gotas sésseis ao longo do número de ciclos de degradação de um eléctrodo modificado (40 ciclos, 20 mV/s).

Tendo estas duas técnicas falhado em caracterizar as alterações estruturais da PANi, prosseguiu-se para a utilização de espectroscopia de UV-Vis. O acompanhamento da degradação foi feito traçando o espectro de UV-Vis ao fim de cada 20 ciclos de degradação, estando os resultados representados na figura 3.20.

O eléctrodo modificado sofreu alterações ao longo do processo, nomeadamente alteração de intensidade e aparecimento de bandas características no espectro. O primeiro sinal de alterações estruturais está no desaparecimento da banda 485 nm correspondente às transições da banda polarónica  $\rightarrow \pi^*$  [77], que está associado à forma condutora da polianilina, esmeraldina protonada. Esta banda deixa de ser observada ao fim de 40 ciclos de varrimento de potencial e aos 20 ciclos apenas se observa uma diminuição drástica de intensidade associada à transição em questão. Aos 400 nm continua a ser observada a banda característica da cadeia aromática da estrutura do polímero [77] que apenas sofre alguma alteração de intensidade após 80 ciclos de conversão electroquímica. A alteração de intensidade da banda pode indicar a perda dos monómeros que sofreram hidrólise sob a forma de BQ e HQ, significando o encurtamento de cadeias poliméricas. Verifica-se então que apenas ao fim de 80 ciclos há um decaimento suficiente da quantidade de material da estrutura polimérica para ser observado por UV-Vis. Esta observação pode indicar que a degradação da polianilina não ocorre apenas na extremidade da cadeia polimérica, podendo também haver alterações estruturais no seio da cadeia polimérica que não foram ainda descritas. Aos 255 nm e 315 nm observa-se uma banda que cresce de intensidade com o aumento de número de ciclos, que é atribuída à presença de benzo e hidroquinonas [75,76] que, como referido anteriormente, são os produtos de degradação característicos da PANi. A 215 nm observa-se uma diminuição de intensidade, até mesmo ao desaparecimento total da banda que corresponde à contribuição do monómero ainda presente na matriz polimérica [74], que naturalmente com a utilização do eléctrodo modificado vai sendo libertado do polímero. Do espectro apresentado podemos começar a tomar ideia do que poderá acontecer durante a degradação da PANi: primeiro há alterações

estruturais no polímero, segundo, as moléculas de degradação BQ e HQ não serão os únicos produtos de degradação da matriz polimérica.

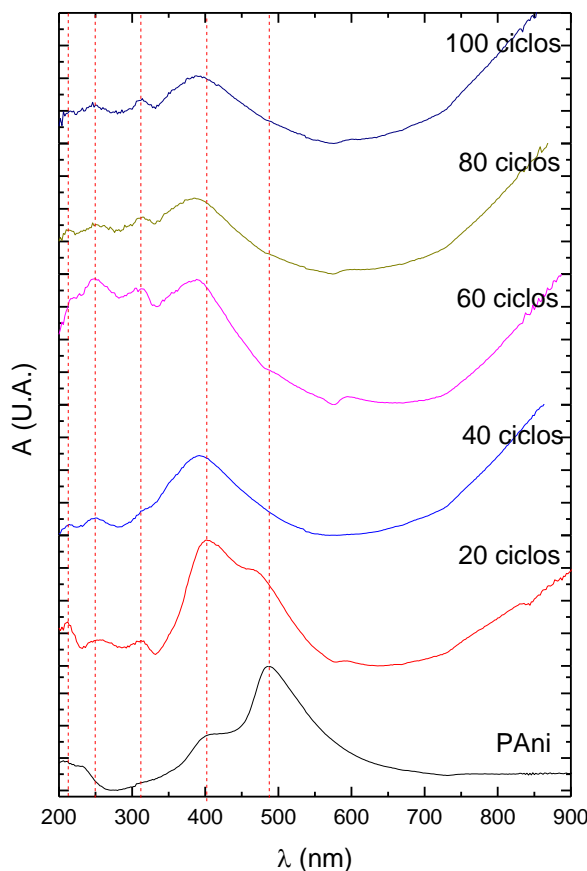


Figura 3.20 Espectro de absorção de UV-Vis de PANi ao longo de 100 ciclos de degradação (40 ciclos, 20mV/s).

Na figura 3.21 está um espectro XPS de um filme de polianilina totalmente degradado, ao fim de 100 ciclos. Note-se as diferenças em relação a um polímero acabado de sintetizar, com o aparecimento de bandas no espectro de carbono a 289 eV, energia da ligação C=O, aos 286 eV, da ligação C-OH. Note-se também uma contribuição aos 285,3 eV de ligações C=C. O espectro do átomo de azoto não sofre grandes alterações ao visto previamente, com uma contribuição das ligações -NH- e presença do N<sup>+</sup>, ligações tais que são habituais na PANi. No espectro de oxigénio, vêm-se alterações significativas na estrutura polimérica, tais como o aumento de intensidade das bandas a 534 eV e 532 eV, correspondente às ligações C-OH e C=O respectivamente. Há finalmente a contribuição de uma nova banda que, em estudos sobre grafeno, numa estrutura complexa de sistemas conjugados com átomos de oxigénio foi atribuída por N. Díez *et. al.* às estruturas quinóides em questão <sup>[81]</sup>.

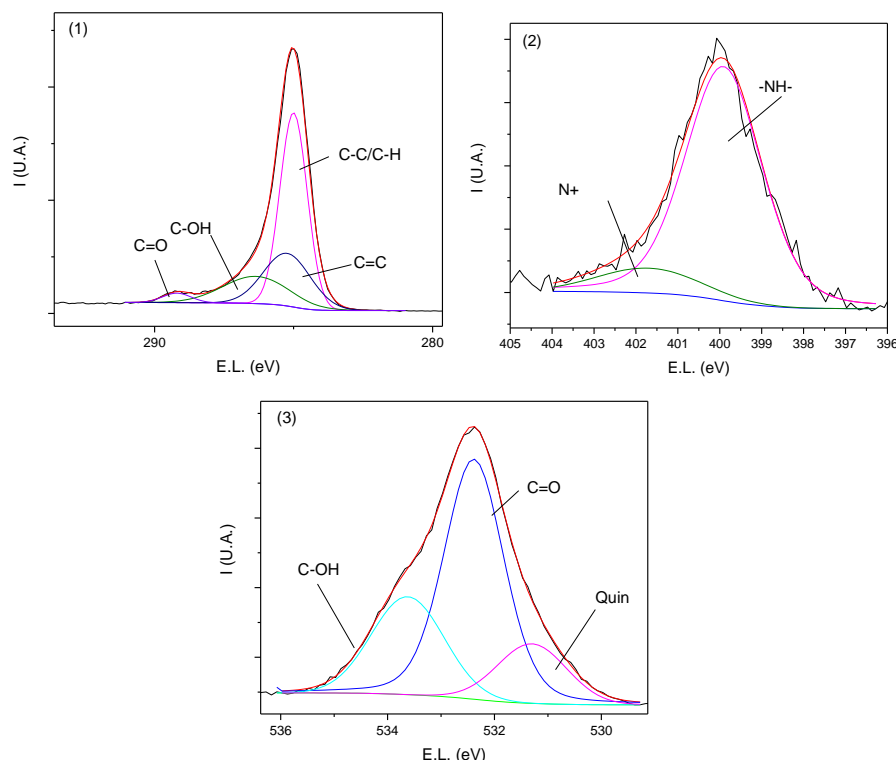


Figura 3.21 Espectro XPS de alta resolução de (1) C1s <sup>[79]</sup>, (2) N1s <sup>[80]</sup> e (3) O1s <sup>[81]</sup> do eléctrodo modificado degradado (40 ciclos, 20 mV/s).

Na tabela 3.2 estão apresentadas as composições elementares calculadas de um polímero degradado, para efeitos comparativos também estão apresentadas as composições de um eléctrodo modificado com PANi. A primeira evidência é uma percentagem elementar de oxigénio muito mais elevada, bem como uma diminuição do teor de azoto. Estas duas observações são espectáveis com o conhecimento adquirido sobre a degradação da PANi até hoje. No entanto, pode observar-se uma contribuição superior ao esperado por parte de ligações C=O e C-OH, bem como uma nova contribuição de ligações C=C, que levam a considerar um novo rumo de degradação da polianilina, que será discutido adiante.

Tabela 3.2 Composições elementares por XPS de PANi e PANi degradada.

	Composição elementar (%)			Pico C1s deconvolução						Pico N1s deconvolução			Pico O1s deconvolução		
	C1s	N1s	O1s	C=O	C-OH	C-N	C=N	C=C	C-C/C-H	N <sup>+</sup>	-NH-	-N=	C-OH	C=O	Quin
<b>PAni</b>	65,6	13,5	20,9	39,3	0	43,6	11,4	0	39,3	3,2	58,0	16,9	15,6	75,1	5,6
<b>PAni Deg.</b>	65,3	6,5	28,1	2,5	16,9	0	0	23,6	51,4	9,7	76,8	0	27,8	54,1	14,2

### 3.4.1. Implicações mecanísticas da Degradação da Polianilina

Em conjunto, os resultados obtidos por voltametria, DRS e XPS indicam a presença de alterações de conformação da estrutura da PANi com a presença de átomos de oxigénio em estrutura quinóide, mas não exclusivamente sob a forma de *p*-benzoquinona e *p*-hidroquinona. Assim, foi descrito em forma de mecanismo a degradação da polianilina figura 3.22. Note-se que será um rumo de degradação como a descrita por T. Kobayashi *et. al.* <sup>[35]</sup> e D.E. Stilwell *et. al.* <sup>[36]</sup> que foi confirmada ao longo deste estudo e aprofundada com base nas caracterizações electroquímicas e estruturais discutidas acima.

Como dito anteriormente a alteração de potencial de pico ao longo dos varrimentos de potencial sucessivos indicam uma alteração estrutural da PANi. Ainda mais, a perda de intensidades de corrente de pico ao longo dos ciclos de potencial aplicados não será suficiente para descrever a perda sucessiva de cadeia polimérica com a libertação de benzo e hidroquinonas. O XPS indica também uma

contribuição para o pico de oxigénio e carbono de uma estrutura não exclusiva de moléculas de BQ e HQ fora da matriz polimérica.

Assim tudo indica que devido à destabilização de carga característica da protonação e desprotonação da PANi é possível que em meio ácido haja uma reacção de hidrólise nas posições 2 e 5 do anel benzílico. Esta reacção não só é possível em estruturas quinóides como reportado nos anos 80 [35,36], como também poderá ocorrer na forma de leucoesmeraldina protonada [88]. Pode então observar-se que ocorre uma reacção de hidrólise nas posições 2,5 com a presença de meio ácido, sendo esta reacção de adição irreversível a partir do momento em que ocorre. Após a adição da água presente no electrólito há uma desprotonação que dá origem a uma nova estrutura, 2,5-diaminobenzeno-1,4-diol, essa nova estrutura polimérica está em equilíbrio com 2,5-diamino-*p*-benzoquinona perdendo dois prótons e dois electrões para a sua transição. A restante cadeia polimérica mantém-se com a capacidade de se protonar e desprotonar, sendo por isso as suas transições equiparáveis à da PANi inalterada. Após a substituição no primeiro monómero, a cadeia perderá parte da sua condutividade uma vez que o sistema conjugado sofre uma interrupção no monómero afectado, sendo por isso uma alteração irreversível e degenerativa para a polianilina. A degradação da PANi tem consequências reais na sua matriz polimérica, com alteração de cor e até alterações de porosidade.

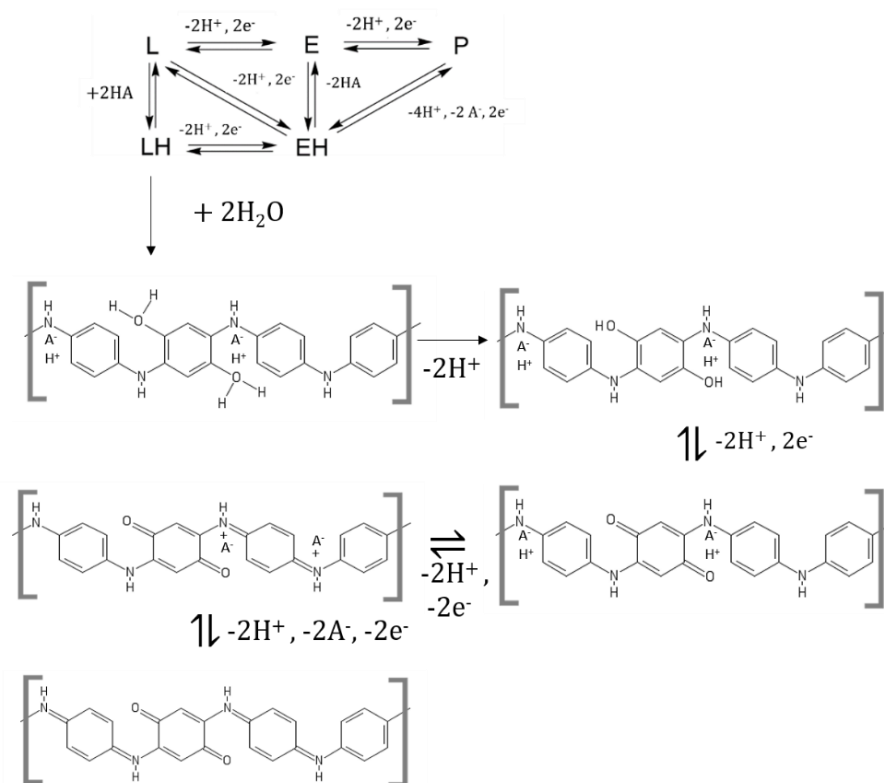


Figura 3.22 Proposta de mecanismo de degradação da PANi.

### 3.5. Implicações da Precipitação Electroless

Como mencionado acima, a avaliação da figura 3.10 implica a participação de mais transições de estados que o originalmente pensado. Assim será de esperar que haja uma consequência de degradação em prol da redução espontânea de metais em meio ácido. Para determinar essa consequência foi feita uma comparação entre dois polímeros sintetizados nas mesmas condições, em que um foi exposto durante uma hora a uma solução contendo prata após o que foi sujeito a um varrimento de potencial de cinco ciclos, e um polímero não exposto a prata também e também submetido ao mesmo tratamento electroquímico, para verificar as suas alterações estruturais. Na figura 3.23 está representada a resposta electroquímica e espectroscópica (UV-Vis) de ambos os eléctrodos modificados. Primeiramente note-

se que os polímeros são comparáveis no que concerne à sua electroactividade. De seguida é notório que o eléctrodo modificado que foi exposto à solução contendo prata tem uma resposta mais intensa de produtos de degradação aos 0,4 V vs. SCE. Para além de moléculas BQ e HQ adsorvidas na matriz polimérica é também claro um alargamento dos picos de oxidação característicos da PANi, fenómeno observado previamente e atribuído ao mecanismo proposto de degradação. No que toca à resposta espectroscópica no *inset*, verifica-se que o eléctrodo modificado que teve na sua matriz partículas metálicas não apresenta as bandas características a 255 nm e 315 nm de BQ e HQ. Sabe-se ainda que pelo potencial necessário para ocorrer a redução de prata, será possível que o custo para que a redução espontânea tenha lugar possa ser então a degradação do polímero. Previamente o processo de precipitação electroless era atribuído ao estado de equilíbrio E/P e era assumido que o polímero regenerava completamente, mesmo perdendo um ou mais electrões durante a redução do ião metálico. Os resultados observados são assim contra a premissa estabelecida.

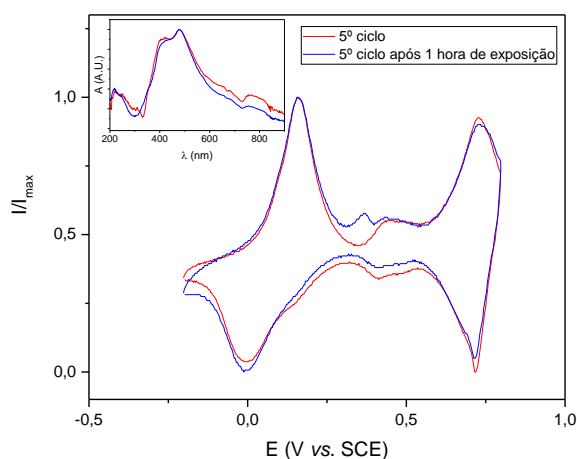


Figura 3.23 Caracterização por CV de eléctrodo modificado com PANi (40 ciclos, 20mV/s), (azul) após uma hora de exposição a 1mM de  $\text{Ag}^+$  e (vermelho) após 5 ciclos. *Inset* espectro por DRS dos mesmos eléctrodos modificados.

Para confirmação irrefutável os eléctrodos modificados foram analisados por XPS. Os espectros estão em anexo e na tabela 3.3. Note-se que há um conteúdo de oxigénio muito mais elevado no eléctrodo que promoveu a precipitação electroless que no seu homólogo. Para além disso, a contribuição de estruturas quinóides de oxigénio são bastante evidentes, remetendo para a contribuição das estruturas 2,5-diaminobenzeno-1,4-diol e 2,5-diamino-*p*-benzoquinona na matriz polimérica. No que toca ao azoto no eléctrodo modificado que foi exposto à prata pode observar-se que há uma maior percentagem do ião  $\text{N}^+$  que no não exposto, o que demonstra uma destabilização de carga e manutenção de estado de oxidação distintos. Uma vez que já tinha sido determinado que o protocolo utilizado dava origem a polímeros reproduzíveis no que respeita ao seu estado de oxidação, é de ponderar uma interrupção na cadeia polimérica que perturba o transporte de carga no sistema conjugado. Todas estas observações vão de encontro ao mecanismo proposto para a degradação da PANi.

Tabela 3.3 Composição elementar por XPS de PANi 5 ciclos e PANi após exposição de 1 hora a uma solução contendo  $\text{Ag}^+$ .

	Composição elementar (%)			Pico C1s deconvolução				Pico N1s deconvolução			Pico O1s deconvolução		
	C1s	N1s	O1s	C=O	C-N	C=N	C-C /C-H	$\text{N}^+$	-NH-	-N=	C-OH	C=O	Quin
<b>PAni 5ciclos</b>	66,5	12,2	21,3	0,12	2,6	20,4	68,6	7,8	54,2	18,9	12,0	77,3	9,6
<b>PAni <math>\text{Ag}^+</math></b>	59,8	9,1	31,1	0,35	8,5	35,5	46,2	42,0	38,7	5,7	13,8	69,1	12,3

### 3.5.1. Implicações mecanísticas da Precipitação Electroless

Considerando a nova proposta mecanística da degradação da PANi e com as novas informações estruturais adquiridas ao longo deste trabalho, é seguro dizer que ao contrário do pensado anteriormente a precipitação electroless não depende exclusivamente da polianilina no seu estado puro. Assim, com as transições entre estruturas com pontos de oxigénio em posição *orto*, há a doação necessária para a redução espontânea de metais nobres, isto aliado com o factor potencial eléctrico, permite a identificação de três pontos de doação electrónica. Assim a prata apenas se poderá reduzir no ponto de transição 2,5-diaminobenzeno-1,4-diol para 2,5-Diamino-*p*-benzoquinona, o mercúrio terá uma contribuição adicional de transição PANi leucemeraldina-2,5-diaminobenzeno-1,4-diol para esmeraldina protonada-2,5-Diamino-*p*-benzoquinona e finalmente o ouro com as duas mencionadas mais a esmeraldina protonada-2,5-Diamino-*p*-benzoquinona para pernigranilina-2,5-Diamino-*p*-benzoquinona, observado na figura 3.24. Evidencia-se assim que as alterações estruturais na matriz polimérica são cruciais para o funcionamento da precipitação electroless e, ainda mais, que enquanto houver material polimérico passível de ser degradado a redução espontânea decorre, sendo a velocidade determinada pela quantidade de electrões necessários para cada ião metálico.

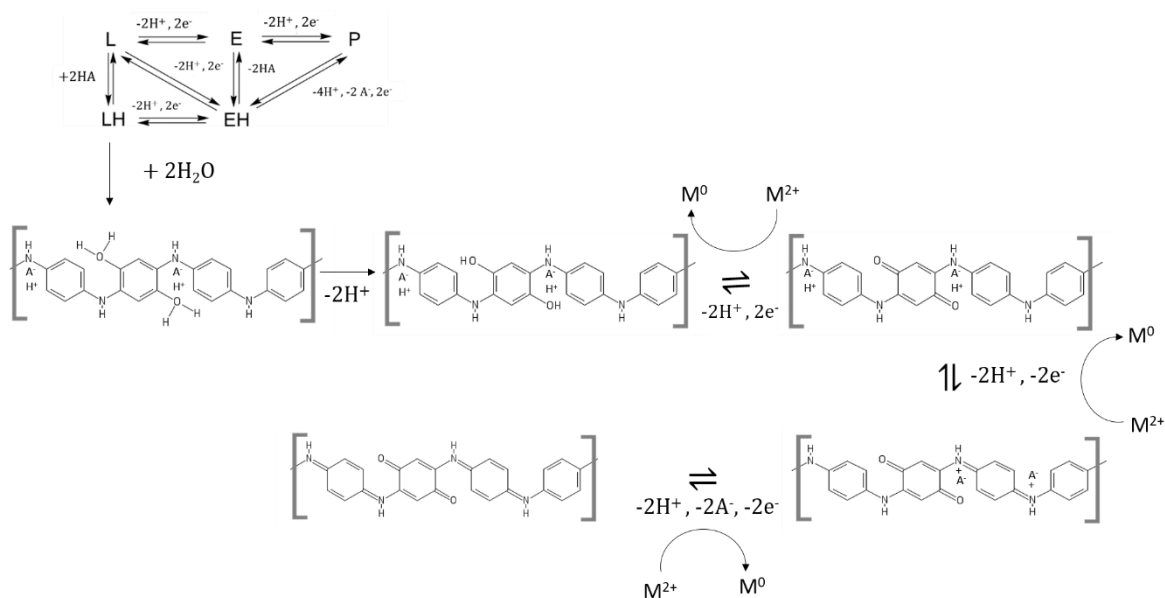


Figura 3.24 Mecanismo da Precipitação Electroless promovida pela PANi.

# **Capítulo 4**

## Conclusões e Perspectivas Futuras





## 4. Conclusões e Perspectivas Futuras

A aplicabilidade tecnológica da precipitação electroless leva a que a compreensão detalhada das alterações estruturais do polímero e do próprio processo seja de maior importância. Assim a implicação mecanística de cariz estrutural apresentada ao longo deste trabalho, é um contributo para a ciência de polímeros condutores bem como a da extracção hidrometalúrgica.

Neste trabalho foi reportado que a polimerização da anilina envolve três principais estágios, a formação de radicais catião, a nucleação e finalmente o crescimento do polímero recém-formado, podendo isto ser acompanhado com sucesso por EQCM. Demonstrou-se que o polímero, quando polarizado, sofre expansões e contracções da sua matriz permitindo a entrada e saída de solvente e de iões do electrólito de suporte, responsáveis pela manutenção da neutralidade do polímero. Os polímeros electrosintetizados demonstraram ser reproduzíveis, a nível electroquímico e químico, o que facilitou a sua caracterização. Foi verificado também que aliar técnicas espectroscópicas com electroquímicas leva à compreensão detalhada da estrutura da matriz polimérica da polianilina sendo ela, após redução, uma mistura de fases dos estados de oxidação, caracterizados por estruturas benzílicas e quinóides. Foram identificadas uma pequena parte de produtos de degradação e monómero que ficam ocluídos no polímero devido ao efeito de contracção e expansão. A polianilina foi caracterizada com sucesso por DRIFT e DRS, mesmo considerando que devido à sua capacidade de destabilização de carga a PANi sofre uma alteração e excitação dos transportadores de carga da matriz polimérica quando irradiada por radiação infravermelha ou de UV-Vis. Foi possível concluir que as interacções radiação-matriz polimérica criam fenómenos de absorção de transportadores livres, excitação ao longo do *band gap*, transições de excitação ou até reflectância da radiação incidente por electrões livres na cadeia polimérica. A possibilidade da ocorrência destes fenómenos deverá sempre ser tomada em consideração quando são utilizadas técnicas que envolvem radiações do género para o estudo destes materiais.

A caracterização electroquímica e espectroscópica dos componentes envolvidos no processo contribuiu para melhorar a percepção das implicações mecanísticas da degradação da PANi e precipitação electroless. Com o traçar de um diagrama tipo Pourbaix da PANi conjuntamente com os potenciais de redução de metais passíveis de serem reduzidos foi construído um “mapa” que ajudará a pôr em prática o método para recuperação hidrometalúrgica ou tratamento de efluentes contaminados com mercúrio. Para além disso dá ainda uma indicação irrefutável da forma como as transições de estado dos eléctrodos modificados afectam a redução metálica em curso. Este mapa levou à conclusão de que haverá mais que uma transição de estado de oxidação responsável pela redução metálica espontânea; Assim, para cada metal passível de ser reduzido será responsável pelo estado de oxidação final da PANi. Demonstrou-se também que a prata é um bom ião modelo para o estudo da precipitação electroless, uma vez que a degradação associada ao polímero será menos severa que com metais como o ouro. Foi ainda verificado que a integração do pico de oxidação dos metais captados na matriz polimérica é um método preciso de quantificação com apenas 10 % de incerteza. Também se observou que a redução metálica decorre mesmo depois de atingido o potencial de equilíbrio, levando a afirmar que o acréscimo de massa na superfície do eléctrodo, apesar de devido a algum deslocamento galvânico é, inequivocamente, devido à precipitação electroless. Com as observações de que a precipitação tem continuidade e que o metal apenas fica incorporado na matriz polimérica e não depositado verificou-se que o processo da precipitação electroless é distinto da deposição electroless. Foi visto que o mercúrio também é reduzido por este método e que apesar de não ter sido explorado com a profundidade desejada neste trabalho, a sua redução por esta via tem um potencial interessante para aplicações ambientais. A precipitação electroless do ouro leva à forte degradação da polianilina, o que aliado com o diagrama potencial/pH, deu indicação de que a degradação do polímero tem implicações mais importantes do que pensado inicialmente.

O estudo da degradação da polianilina revelou novos produtos de degradação, que até à data nunca tinham sido atribuídos. Assim foi possível, aliando as informações estruturais observadas por voltametria cíclica, DRIFT, DRS e XPS, atribuir uma nova via mecanística do processo de degradação, trazendo à luz a contribuição de 2,5-diaminobenzeno-1,4-diol e 2,5-diamino-*p*-benzoquinona. A articulação conjunta de novos dados adquiridos no decurso do trabalho permitiram a proposta de um novo mecanismo para a precipitação electroless, que explica a continuidade e sustentação do processo. Foi, no entanto, determinado que este processo tem como custo a irremediável perda de electroactividade e de material polimérico puro.

Em trabalhos futuros, o estudo da precipitação electroless do mercúrio deveria ser realizada de forma mais detalhada para posteriormente ser aplicado em larga escala uma vez que a redução espontânea do metal se demonstrou eficaz. Ainda mais, seria de interesse para colmatar quaisquer dúvidas um estudo metódico semelhante ao realizado para a degradação da PANi na reutilização dos eléctrodos modificados na extracção dos iões metálicos de soluções diluídas.

# **Capítulo 5**

## **Referências bibliográficas**



## 5. Referências bibliográficas

- [1] C. Kvarnström (Conducting Polymers), *in* Electrochemical Dictionary (A. J. Bard, G. Inzelt e F. Scholz, ed.1), Berlin, Alemanha (2008) 109.
- [2] A. Mourato, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa (2000).
- [3] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc.* **16** (1977) 578.
- [4] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **15** (1862) 161.
- [5] C.C. Tu, P.W. Peng, L.Y. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **444** (2018) 789.
- [6] K.J. Luan, S.S. Yao, Y.J. Zhang, R.Y. Zhuang, J. Xiang, X.Q. Shen, T.B. Li, K.S. Xiao, S.B. Qin, *Electrochim. Acta* **252** (2017) 461.
- [7] Q. Gao, X.T. Pan, P.I. Buregeya, Y. Lu, X.L. Zhang, X.B. Yan, Z.X. Hu, S.W. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **135** (2018) 46301.
- [8] M. Amani, M. Kazemeini, M. Hamedanian, H. Pahlavanzadeh, H. Gharibi, *Mater. Res. Bull.* **68** (2015) 166.
- [9] C.N. Kotanen, O. Karunwi, F. Alam, C.F.T. Uyehara, A. Guiseppi-Elie, *Electrochim. Acta* **267** (2018) 71.
- [10] A. Kormanyos, R. Ondok, C. Janaky, *Electrochim. Acta* **256** (2017) 73
- [11] M. Shabani-Nooshabadi, S.M. Ghoreishi, M. Behpour, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 6989
- [12] G. Inzelt, “Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Ed **2** (2012).
- [13] A.A. Syed, M.K. Dinesan, E.M. Genies, *Bull. Electrochem.* **4** (1988) 737.
- [14] J. D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.* **23** (1998) 57.
- [15] J.C. Mesquita, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa (1993).
- [16] J.P. Correia *in* Estruturas e Caracterização de Superfícies e Interfaces, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, (2016).
- [17] L. Thanh-Hai, K. Yukyung, Y. Hyeonseok, *Polymers* **9** (2017) 150.
- [18] A.G. MacDiarmid, R.J. Mammone, R.B. Kaner, S.J. Porter, R. Pethig, A.J. Heeger, D.R. Rosseinsky, *Phil. Trans. R. Soc.* **314** (1985) 3.
- [19] S. Cuuran, A.S. Hauser, S. Roth, Conductive polymers: Synthesis and electrical properties *in* Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers; (S.N. Hari) , Ed.1; John Wiley & Sons: Nova Iorque, Estados Unidos da América vol.2 (1997) 1.
- [20] Y. Wei, Y. Sun, X. Tang, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 4878.
- [21] Y.-B. Shim, S.M. Park, *Synth. Met.* **29** (1989) 169.
- [22] B. J. Johnson, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1269.
- [23] I.J. Pereira, Relatório de Projecto, Licenciatura em Química, Departamento de Química e Bioquímica, Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2016).
- [24] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comiss, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **235** (1987) 259.
- [25] R. Greef, M. Kalaji, L. M. Peter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88** (1989) 277.
- [26] P.G. de Gennes, *Macromol.* **14** (1981) 1637.
- [27] G. Horányi, G. Inzelt, *J. Electroanal. Chem.* **257** (1988) 311.
- [28] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 293.
- [29] S. Pruneanu, E. Csahók, V. Kertész, G. Inzelt, *Electrochim. Acta* **43** (1998) 2305.
- [30] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2491.
- [31] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 688.
- [32] Schroder U., (Polyaniline), *in* Electrochemical Dictionary (A. J. Bard, G. Inzelt e F. Scholz, ed.1), Berlin, Alemanha (2008) 109.
- [33] J.P. Correia, Tese de Doutorado, Universidade de Lisboa (2000).

- [34] G.A. Planes, J.L. Rodríguez, M.C. Miras, G. García, E. Pastor, C.A. Barbero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 10584.
- [35] T. Kobayashi, H. Yoneyama, H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984) 293.
- [36] D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2491.
- [37] Z. Morávková, E. Dmitrieva, *J. Raman Spectrosc.* **48** (2017) 1229.
- [38] A. Kellenberger, E. Dmitrieva, L. Dunsch, *J. Phys. Chem. B* **116** (2012) 4377.
- [39] G. A. Planes, J. L. Rodríguez, M. C. Miras, G. García, E. Pastor, C. A. Barbero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 10584.
- [40] E. Salamifar, M. A. Mehrgardi, M. F. Mousavi, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4638.
- [41] W. Chen, T. Wen, C. Hu, A. Gopalan, *Electrochim. Acta* **47** (2002) 1305.
- [42] V. Tsakova, *J. Solid. State Electrochem.* **12** (2008) 1421.
- [43] L. M. Abrantes, J. P. Correia, *Mat. Sci. Forum.* **191** (1995) 235.
- [44] J. P. Correia, L. M. Abrantes, *J. Electrochem. Soc.* **191** (1994) 2356.
- [45] A. Mourato, A.S. Viana, J.P. Correia, H. Siegenthaler, L.M. Abrantes, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 2249.
- [46] E.T. Kang, Y.P. Ting, K.G. Neoh, K.L. Tanb, *Synth. Met.* **69** (1995) 477.
- [47] S. Ivanov, V. Tsakova, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 5616.
- [48] Z.H. Ma, K.L. Tan, E.T. Kang, *Synth. Met.* **114** (2000) 17.
- [49] L.M. Abrantes, A.C. Cascalheira, M. Savic, *Port Electrochim Acta* **17** (1999) 157.
- [50] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, “Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações”, Coimbra, Livraria Almedina (1996).
- [51] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, “Instrumental Methods in Electrochemistry”, Shouthampton Electrochemistry Group, University of Shouthampton, Ellis Horwood Limited, Ed **1** (1985) 182.
- [52] H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int.* **40** (2001) 2574.
- [53] A.G MacDiarmid, *Angew. Chem. Int.* **40** (2001) 2581.
- [54] A.E. Fischer, T.M. McEvoy, J.W. Long, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 2962.
- [55] J. Wang, M. Jiang, F. Antonio, B. Mukerjee, *Anal. Chim. Acta* **1102** (1999) 7.
- [56] P.M. Claesson, A. Wal, A. Fogden, (8–New Techniques for Optimization of Particulate Cleaning), in *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, vol. **2** (2007) 920.
- [57] M.E. Jorge in *Estruturas e Caracterização de Superfícies e Interfaces*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, (2016).
- [58] O. Monteiro in *Estruturas e Caracterização de Superfícies e Interfaces*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, (2016).
- [59] Y. Yuan, T.R. Lee, in *Surface Science Techniques* (G. Bracco, B. Holst, **51**) Springer, Nova Iorque, Estados Unidos da América (2013) 4.
- [60] L. Almeida, Relatório de Projecto, Licenciatura em Química, Departamento de Química e Bioquímica, Centro de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2014).
- [61] Royal Society of Chemistry, [http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis\\_Student%20resource%20pack\\_ENGLISH.pdf](http://www.rsc.org/learn-chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis_Student%20resource%20pack_ENGLISH.pdf), acessado a 20 de Junho de 2018
- [62] F.C. Jentoft, in *Advances in Catalysis* **52** (2009) 134.
- [63] J.M. Nogueira in *Métodos Avançados de Análise*, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, (2016).
- [64] T. Bruno, *Appl Spectrosc Rev.* **34** (1999) 91.
- [65] R. Greef, M. Kalaji, L. M. Peter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989) 277.
- [66] L. M. Abrantes, J. P. Correia, M. Savic, G. Jin, *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3181.
- [67] M. Trchová, J. Stejskal, *Pure Appl. Chem.*, **83** (2011) 1803.

- [68] B.D. Mistry, (Infrared Spectroscopy), in *A Handbook of Spectroscopic Data CHEMISTRY* (UV, JR, PMR, <sup>13</sup>CNMR and Mass Spectroscopy), ed **2009** (2009) 27.
- [69] L. J. Zhang, H. Peng, Z. D. Zujovic, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic. *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007) 1210.
- [70] C. M. S. Izumi, V. R. L. Constantino, M. L. A. Temperini. *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 22131.
- [71] L. J. Zhang, H. Peng, Z. D. Zujovic, P. A. Kilmartin, J. Travas-Sejdic. *Macromol. Chem. Phys.* **208** (2007) 1210.
- [72] I.Z. Ahad, S.W. Harun, S.N. Gan, S.W. Phang, *Sens. Actuators, B* **261** (2018) 97.
- [73] P. Mungkalodom, N. Paradee, A. Sirivat, P. Hormnirun, *Mat. Res.* **18** (2015) 669.
- [74] M. Ramart-Lucas, J. Hoch, M. Grumez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **16** (1949) 447, através de <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, acessado a 26 de Junho de 2018.
- [75] A. Kiss, J. Molnar, C. Sandorfy, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **16** (1949) 447, através de <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, acessado a 26 de Junho de 2018.
- [76] T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns, *Open J. Phys. Chem.* **3** (2013) 97.
- [77] P. Xu, Q. Tang, H. Chen, B. He, *Electrochim. Acta* **125** (2014) 163.
- [78] B.S. Flavel, J. Yu, J.G. Shapter, J.S. Quinton, *Soft. Matter.* **5** (2009) 164.
- [79] J. Niu, H. Gao, L. Wang, S. Xin, G.Y. Zhang, Q. Wang, L. Guo, W. Liu, X. Gao, Y. Wang *New J. Chem.* **38** (2014) 1522.
- [80] K.L. Tan, B.T. Tan, E.T. Kang, K.G. Neon, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 8070.
- [81] N. Díez, A. Sliwak, S. Gryglewicz, B. Grzyb, G. Gryglewicz, *RSC Adv.* **5** (2015) 81831.
- [82] R.J. Cusiman, P.M. McAnus, S.C. Yang, *J. Electroanal. Chem.*, **291** (1986) 335.
- [83] E.M. Genies, E. Vieil, *Synth. Met.*, **20** (1987) 97.
- [84] M. Kalaji, L. Nyholm, L.M. Peter, *J. Electroanal. Chem.*, **313** (1991) 271
- [85] L. Duid, Z. Mandid, *J. Electroanal. Chem.*, **335** (1992) 207
- [86] J. Langmaier, J. Janata, *Anal. Chem.* **64** (1992) 523.
- [87] B. Sofiane, H. Didier, L.P. Laurent, *Electrochim. Acta* **52** (2006) 62.
- [88] J. Stejskal, P. Bober, M. Trchová, J. Horský, J. Pilar, Z. Walterová, *Synth. Met.* **192** (2014) 66.





# Capítulo 6

Anexos



## 6. Anexos

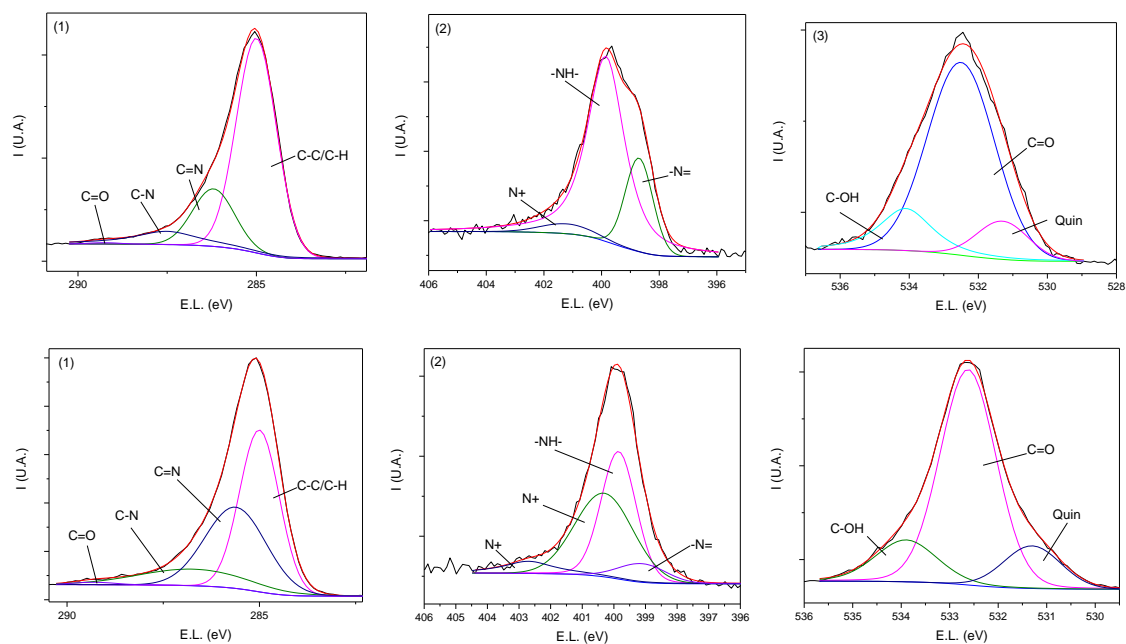


Figura A 1 Espectro XPS de alta resolução de (1) C1s<sup>[79]</sup>, (2) N1s<sup>[80]</sup> e (3) O1s<sup>[81]</sup> de topo eléctrodo modificado com polianilina (40 ciclos, 20mV/s). sujeito a 5 ciclos, baixo: eléctrodo modificado (40 ciclos, 20mV/s) exposto a 1 hora a uma solução contendo  $\text{Ag}^+$ .